COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 FÉVRIER 1901,

PRÉSIDENCE DE M. FOUQUÉ.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE RATIONNELLE. — *Sur une forme nouvelle des équations de la Mécanique*. Note de M. **H. Poincaré**.

« Ayant eu l'occasion de m'occuper du mouvement de rotation d'un corps solide creux, dont la cavité est remplie de liquide, j'ai été conduit à mettre les équations générales de la Mécanique sous une forme que je crois nouvelle et qu'il peut être intéressant de faire connaître.

» Supposons qu'il y ait n degrés de liberté et désignons par $x_1, x_2, \ldots, x_n$ les variables qui définissent l'état du système. Soient T et U l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

» Envisageons un groupe transitif continu quelconque. Soit $X_i(f)$ une substitution infinitésimale quelconque de ce groupe, telle que

$$X_i(f) = X_i^1 \frac{df}{dx_1} + X_i^2 \frac{df}{dx_2} + \ldots + X_i^n \frac{df}{dx_n}.$$

» Ces substitutions formant un groupe, on devra avoir

$$X_i X_k - X_k X_i = \sum c_{ik,s} X_s.$$

» Nous pourrons poser (puisque le groupe est transitif)

$$x'_\mu = \frac{dx_\mu}{dt} = \eta_1 X_1^\mu + \eta_2 X_2^\mu + \ldots + \eta_r X_r^\mu$$

de telle façon qu'on puisse passer de l'état $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ du système à l'état infiniment voisin $(x_1 + x'_1\,dt, \ldots, x_n + x'_n\,dt)$ par la substitution infinitésimale du groupe $\sum \eta_i\,dt X_i(f)$.

» T, au lieu de s'exprimer en fonction des x' et des x, pourra s'exprimer en fonction des η et des x. Si nous donnons aux η et aux x des accroissements virtuels $\delta\eta$ et δx, il en résultera pour T et U des accroissements

$$\delta T = \sum \frac{dT}{d\eta}\delta\eta + \sum \frac{dT}{dx}\delta x; \qquad \delta U = \sum \frac{dU}{dx}\delta x.$$

» Le groupe étant transitif, je pourrai poser

$$\delta x_\mu = \omega_1 X_1^\mu + \omega_2 X_2^\mu + \ldots + \omega_r X_r^\mu$$

de telle façon que l'on puisse passer de l'état x_i du système à l'état infiniment voisin $x_i + \delta x_i$ par la substitution infinitésimale du groupe

$$\sum \omega_i X_i(f).$$

Je poserai ensuite

$$\sum \left(\frac{dT}{dx} - \frac{dU}{dx}\right)\delta x = \sum \Omega_i \omega_i.$$

Soit alors l'intégrale de Hamilton

$$J = \int (T - U)\,dt,$$

on aura

$$\delta J = \int \left(\sum \frac{dT}{d\eta_i}\delta\eta_i + \sum \Omega_i \omega_i\right) dt.$$

» Or on trouve aisément

$$\delta\eta_i = \frac{d\omega_i}{dt} + \sum c_{ski}\eta_k \omega_s.$$

» Le principe de moindre action nous donne alors

$$\frac{d}{dt}\frac{d\mathrm{T}}{d\eta_s} = \sum c_{ski}\frac{d\mathrm{T}}{d\eta_i}\eta_k + \Omega_s. \qquad (1)$$

» Les équations (1) comprennent comme cas particuliers :

» 1° Les équations de Lagrange, quand le groupe se réduit aux substitutions, toutes permutables entre elles, qui augmentent une des variables x d'une constante infiniment petite.

» 2° Les équations d'Euler pour la rotation des corps solides, où le rôle des η_i est joué par les composantes p, q, r de la rotation, et celui de Ω_s par les couples dus aux forces extérieures.

» Elles sont surtout intéressantes dans le cas où U étant nul, T ne dépend que des η. »

PHYSIQUE. — *Sur la radio-activité secondaire des métaux.* Note de M. Henri Becquerel.

« Au cours de mes expériences sur les propriétés du rayonnement du radium, et après avoir signalé la variation de l'absorption du rayonnement déviable par un même écran suivant la distance de celui-ci à la source radiante, j'ai appelé l'attention sur la pénétration extraordinaire d'une partie du rayonnement traversant le fond d'une petite cuve en plomb en contact avec la matière active ([1]). Quelque temps après, M. Villard ([2]) a reconnu dans la partie non déviable du rayonnement du même corps, des rayons très pénétrants se superposant aux rayons très absorbables observés par M. et Mme Curie.

» En poursuivant l'étude de ce rayonnement très pénétrant, j'ai obtenu quelques résultats intéressants.

» Le 27 mars 1900, en vue d'expériences sur la déviation électrostatique, j'avais placé une petite quantité de sel de radium très actif, dans une rainure de 1^{mm} de large environ, pratiquée au milieu de la face supérieure d'un petit parallélépipède en plomb de $34^{mm},5$ de long, sur $21^{mm},2$ de large et $7^{mm},5$ de haut. La rainure, parallèle au grand côté, avait environ 20^{mm} de long, $1^{mm},6$ de profondeur et contenait la matière active en son

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 374; 12 février 1900.

([2]) *Ibid.*, p. 1010; 9 avril 1900.

milieu, sur 10^{mm} de long environ et 1^{mm} d'épaisseur. Ce petit bloc de plomb contenant la matière active depuis près de onze mois, a servi aux expériences suivantes :

» Si l'on pose le bloc sur une plaque photographique enveloppée de papier noir, et si l'on développe la plaque au bout de quarante-huit heures, on observe sur celle-ci une impression très intense. Cette action s'est produite non seulement au travers du fond qui a 6^{mm} d'épaisseur, mais encore par les parois latérales d'où il est sorti un rayonnement qui a impressionné la plaque à plusieurs centimètres de distance de la source. Ce rayonnement semble émaner de la matière active de la rainure au travers des faces du bloc dont les angles projettent des ombres divergentes. Si ce rayonnement latéral provient, sans transformation, de la substance active, il a traversé des épaisseurs de plomb de 12^{mm} à 20^{mm}.

» Ce rayonnement, ainsi filtré par une grande épaisseur de plomb, est extraordinairement pénétrant et donne naissance à des phénomènes d'émission particuliers. Il traverse facilement deux plaques photographiques superposées et va impressionner la couche sensible d'une troisième, mais dans ce trajet la diffusion est très grande et l'impression nuageuse qui couvre la troisième plaque n'a qu'une analogie lointaine avec la silhouette de l'impression faite sur la première.

» A cette impression sur la première plaque se superpose un autre phénomène inattendu : la trace du bloc est marquée par un rectangle uniformément impressionné ; cette impression uniforme rectangulaire se superpose à un rayonnement identique à celui des faces latérales émis au travers du fond, et dans lequel on retrouve la silhouette diffusée de la source radiante.

» Les mêmes apparences se reproduisent lorsqu'on couvre par une mince feuille de mica la plaque enveloppée de papier noir, le phénomène n'est donc pas dû à des vapeurs ordinaires de plomb.

» Si, au lieu de poser directement le bloc sur le mica qui recouvre le papier enveloppant la plaque photographique, on le fait reposer sur une lame de plomb de 1^{mm} d'épaisseur, de forme quelconque, dépassant de plusieurs centimètres les contours du bloc actif, et si l'on dispose sur la plaque d'autres fragments de lames métalliques, on observe, au bout du même temps de pose, qu'à plusieurs centimètres de distance, toutes les parties métalliques atteintes par le rayonnement ont donné sur la plaque une impression plus forte que celle qu'aurait produite le rayonnement direct. Il n'est pas nécessaire que le métal soit en contact avec le bloc.

» Une lame métallique, de plomb ou d'aluminium, posée sur la plaque photographique dans les conditions indiquées ci-dessus, au lieu de paraître agir comme écran pour arrêter le rayonnement de la source, donne au contraire une impression plus forte; cette impression est sensiblement uniforme sur quelques centimètres carrés de surface; elle va en diminuant avec l'augmentation de la distance, et de l'épaisseur du métal traversé obliquement par le rayonnement incident.

» Sur les bords des lames disposées sur la plaque, on observe deux sortes d'effets : du côté exposé au rayonnement, une émission secondaire très intense que j'ai déjà signalée il y a deux ans ([1]); du côté opposé, une ombre projetée, semblable à celles que j'ai obtenues dans mes premières épreuves avec l'uranium il y a cinq ans. Lorsque ces ombres se projettent sur d'autres parties métalliques, elles semblent les traverser, ce qui montre que les parties métalliques protégées contre le rayonnement direct n'émettent pas de rayonnement secondaire et que ce dernier rayonnement ne se propage qu'à une petite distance des points directement excités.

» Une seconde plaque photographique, placée au-dessous de la première dans l'expérience qui précède, montre avec une grande intensité le rayonnement direct; le rayonnement secondaire des morceaux de plomb répartis sur la première plaque traverse plus difficilement le verre de celle-ci, et la seconde épreuve donne une faible indication de ce rayonnement secondaire, au milieu des ombres plus intenses produites par les rayons directs.

» J'ajouterai que des lames de plomb ayant donné des impressions très fortes dans les conditions précédentes, et placées isolément à l'abri du rayonnement excitateur sur des plaques photographiques, enveloppées de papier noir, n'ont produit aucune action.

» Le phénomène dont il vient d'être question semble donc être un rayonnement secondaire, produit par une excitation du rayonnement incident qui est absorbé, mais moins pénétrant que celui-ci, et il apparaît comme un phénomène correspondant à ce qu'est la phosphorescence ou la fluorescence par rapport à la lumière. La pénétrabilité du rayonnement secondaire, plus faible que celle du rayonnement excitateur, est analogue à la même propriété des rayons secondaires qui dérivent des rayons de Röntgen et qui ont été découverts par M. Sagnac. »

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 774; 1899.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau compose gazeux, le fluorure de sulfuryle* SO^2F^2. Note de MM. **H. Moissan** et **P. Lebeau**.

« En faisant réagir un excès de fluor sur le soufre dans un appareil de cuivre, nous avons démontré précédemment qu'il se formait un perfluorure ou hexafluorure de soufre, de formule SF^6 (1). Ce gaz très lourd était remarquable par sa grande stabilité, puisqu'il était inattaquable par la potasse fondue ou par le sodium à son point d'ébullition. Nous avons fait remarquer que, si cette préparation était faite dans un vase de verre, la réaction était plus compliquée et que, en même temps que l'hexafluorure, il se produisait des oxyfluorures parmi lesquels se trouvait le fluorure de thionyle SOF^2, que nous avions étudié ensuite et qui a été préparé complètement pur (2). Nous avons poursuivi l'étude des oxyfluorures qui se forment dans ces conditions, et nous avons établi, dans des expériences préliminaires, que le rendement en oxyfluorures augmentait lorsque l'appareil contenait une petite quantité d'humidité susceptible de fournir de l'oxygène. D'autre part, nous avons remarqué que la préparation de l'hexafluorure de soufre, lorsqu'elle était faite dans un appareil de verre, pouvait nous donner de 20 à 30 pour 100 de gaz absorbable par une solution aqueuse de potasse.

» Nous ajouterons enfin que des proportions plus ou moins grandes de gaz fluorés, absorbables par une solution alcaline, se produisaient encore, mais d'une façon variable, dans l'action exercée par le fluor sur le chlorure de thionyle, sur le chlorure de sulfuryle, et sur l'hydrogène sulfuré en présence de l'humidité ou du verre.

» Si l'on considère l'hexafluorure de soufre SF^6, on reconnaît de suite que, théoriquement, il peut donner naissance à deux oxyfluorures de formule SOF^4 et SO^2F^2. Le premier de ces composés paraît se former lorsque l'on fait réagir le fluor sur le fluorure de thionyle dans une éprouvette de

---

(1) H. Moissan et P. Lebeau, *Sur un nouveau corps gazeux, le perfluorure de soufre* (*Comptes rendus*, t. CXXX, 2 et 9 avril 1900).

(2) H. Moissan et P. Lebeau, *Préparation, propriétés et analyse du fluorure de thionyle* (*Comptes rendus*, t. CXXX, 28 mai 1900).

verre

$$F^2 + SOF^2 = SOF^4,$$
$$2\,\text{vol.} + 2\,\text{vol.} = 2\,\text{vol.}$$

» La réaction se produit, en effet, à la température ordinaire et le fluorure de thionyle donne, dans ces conditions, son propre volume d'un nouveau gaz non absorbable par l'eau et absorbable lentement par une solution alcaline.

» Nous indiquons, dans le présent Travail, les procédés de préparation et les propriétés de l'autre oxyfluorure de la même série répondant à la formule SO^2F^2.

» *Préparation.* — 1° Nous avons utilisé pour obtenir ce nouveau composé la réaction que fournit le fluor en présence d'anhydride sulfureux dans un appareil de verre.

» L'action du fluor sur le gaz sulfureux est assez différente suivant les conditions de l'expérience. Lorsque l'on fait arriver quelques bulles d'anhydride sulfureux dans une éprouvette de verre remplie de fluor, la combinaison est violente; elle se produit avec explosion et une grande partie du gaz est rejetée hors de l'éprouvette. Dans ces conditions il se forme un mélange de fluorure de thionyle, d'oxygène et d'une petite quantité d'un oxyfluorure non absorbable par l'eau et décomposable par une solution alcaline. Au contraire, si nous faisons arriver un courant de fluor dans une atmosphère de gaz sulfureux, il ne se produit pas de réaction immédiate, mais, dès que la teneur en fluor atteint dans le mélange une certaine limite, il se fait une explosion violente et l'appareil est brisé. Si l'on détermine, en élevant la température, la combinaison continue du fluor et de l'acide sulfureux la réaction se poursuit tranquillement et l'on obtient surtout le composé SO^2F^2.

» L'appareil était formé de deux ballons de 250^{cc} placés à la suite l'un de l'autre et mis en communication avec deux flacons de verre de même capacité. Les différentes parties de l'appareil portaient deux tubes de verre recourbés à angle droit et donnant passage au courant gazeux. Le premier ballon possédait en outre un troisième tube destiné à l'arrivée du fluor et, à l'extrémité de ce tube, nous avions disposé un fil de platine porté à l'incandescence par un faible courant électrique. Cet artifice nous permettait d'amorcer la réaction dès le début du dégagement du fluor. Lorsque l'appareil était bien sec, on déplaçait l'air qui le remplissait par

un courant d'anhydride sulfureux, pendant environ deux heures. Enfin, on faisait arriver par le tube de verre un courant continu de fluor. Ce dernier gaz prenait feu dans l'atmosphère d'acide sulfureux, grâce au fil de platine porté au rouge, et la réaction se poursuivait ensuite, le fluor brûlant alors dans l'acide sulfureux avec une flamme blafarde.

» En même temps une matière blanche facilement fusible se déposait sur les parois du ballon en gouttelettes huileuses. Lorsque la préparation était terminée, on scellait de suite les trois tubes abducteurs du premier ballon. On portait ce dernier sur la cuve à mercure et le gaz était recueilli dans une éprouvette de verre. L'opération se poursuivait ensuite au moyen du second ballon, les deux flacons qui suivent les ballons de verre ne servant qu'à empêcher tout contact des gaz réagissant avec l'air atmosphérique.

» On réunit enfin le gaz du deuxième ballon à celui du premier, et l'on obtient ainsi, dans chaque opération, environ 500^{cc} de gaz qui contiennent de 250^{cc} à 300^{cc} d'oxyfluorure absorbable par la potasse. Le mélange gazeux ainsi préparé est abandonné pendant douze heures en présence de 10^{cc} d'eau bouillie qui élimine une petite quantité de fluorure de thionyle et l'excès d'anhydride sulfureux. On lave ensuite à l'eau bouillie et le gaz restant doit être complètement inodore. Il renferme une certaine quantité d'oxygène qui provient, d'une part de la formation de fluorure de thionyle et d'autre part de la décomposition par la chaleur d'un petit volume de gaz sulfureux.

» Le gaz est ensuite séché par du fluorure de potassium fondu, puis liquéfié à $-80°$ dans un appareil de verre relié à une pompe à mercure pour le séparer de l'oxygène qui reste gazeux.

» Lorsque la liquéfaction est complète, on fait un vide partiel dans l'appareil, puis on laisse la température s'élever et l'on recueille un gaz entièrement absorbable dans une solution aqueuse de potasse et bouillant à une température constante de $-52°$.

» 2° On peut encore préparer cet oxyfluorure en faisant arriver un courant de gaz fluor dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré humide. Le fluor prend feu de suite dans l'hydrogène sulfuré sans qu'on ait besoin d'employer l'artifice du fil de platine porté au rouge. Il se produit une flamme bleue très chaude, et l'on recueille après l'expérience un mélange complexe d'hydrogène sulfuré, de fluorure de silicium, d'hexafluorure de soufre, de fluorure de thionyle et du nouvel oxyfluorure. Ce dernier gaz

est séparé par des lavages à l'eau, par un traitement avec une solution de sulfate de cuivre, puis, après dessiccation, il est séché liquéfié à — 80° et enfin fractionné dans le vide.

» 3° Le même mélange gazeux peut s'obtenir en décomposant l'hydrogène sulfuré sec par le fluor dans un appareil de verre. L'oxygène de l'oxyfluorure est fourni dans ce cas par l'eau qui résulte de l'action de l'acide fluorhydrique sur le verre.

» *Propriétés du fluorure de sulfuryle.* — Le fluorure de sulfuryle est un gaz incolore, inodore, se liquéfiant à la température de — 52° et se solidifiant dans l'oxygène liquide. Son point de fusion est de — 120°.

» A cette température sa tension est de 65^{mm} et à — 80° elle égale 241^{mm}. La détermination de sa densité, à la température de 15°, nous a donné les chiffres suivants :

1.	2.	3.	4.	5.	Théorie pour SO^2F^2.
3,54	3,53	3,57	3,56	3,55	3,53

» Ce gaz est sans action chimique sur l'eau même en tube scellé à la température de + 150°. L'eau en dissout environ un dixième de son volume à + 9°. L'alcool à la même température en dissout environ trois volumes. Il est insoluble dans l'acide sulfurique à 66°. Ce gaz appartient bien à la série de l'hexafluorure de soufre, car il possède, comme lui, une grande stabilité. Non décomposable par l'eau à la température ordinaire, il est lentement absorbable par une solution aqueuse et plus rapidement par une solution alcoolique de potasse. Il est très lentement absorbé par l'eau de chaux et l'eau de baryte.

» La potasse aqueuse ou alcoolique décompose ce gaz d'après la réaction suivante :

$$SO^2F^2 + 4KOH = SO^4K^2 + 2KF + 2H^2O.$$

Cette réaction a été vérifiée par l'analyse.

» Chauffé dans une cloche courbe en verre de Bohême, il ne produit aucune réaction avant la température du rouge sombre. Si l'on chauffe davantage, le verre s'attaque lentement, et enfin, au point de ramollissement du verre de Bohême, la réaction devient plus nette, le volume diminue, il se produit du fluorure de silicium et, grâce à l'oxygène du verre, de l'anhydride sulfurique :

$$2SO^2F^2 + SiO^2 = SiF^4 + 2SO^3.$$

» Nous ajouterons que cette réaction est complexe, et qu'il se produit en même temps une petite quantité d'anhydride sulfureux.

» *Action de l'hydrogène.* — En présence d'un excès d'hydrogène, le fluorure de sulfuryle, chauffé dans une cloche courbe, attaque le verre et fournit, dès le rouge sombre, un corps solide, blanc, qui a donné au contact de l'eau les réactions de l'acide sulfurique et de l'acide fluorhydrique. La réaction est identique avec l'étincelle d'induction.

» *Action du fluor.* — Nous avons fait réagir sur le fluorure de sulfuryle du fluor bien exempt d'acide fluorhydrique qui n'attaquait pas le verre à la température ordinaire. Après deux heures de contact sur la cuve à mercure, le volume n'avait pas changé, et les propriétés du fluorure de sulfuryle étaient restées constantes. Nous avons pris alors un volume déterminé de $2^{cc},75$ de fluorure de sulfuryle que nous avons placé dans une cloche courbe de verre de Bohême, et que nous avons additionné de 12^{cc} de gaz fluor. On a chauffé ensuite lentement, jusqu'à la température de 200°, la partie courbe de la cloche, et l'on s'est arrêté dès qu'une légère irisation s'est produite à la surface intérieure du verre. En agitant ensuite, après refroidissement avec du mercure, le fluor a été absorbé, et il nous est resté $2^{cc},75$ d'un gaz présentant toutes les propriétés du fluorure de sulfuryle. Le fluor est donc sans action sur ce nouveau composé.

» *Action de l'oxygène.* — Il ne se produit aucune réaction entre le fluorure de sulfuryle et l'oxygène à la température de ramollissement du verre. Si l'on fait passer pendant une heure des étincelles d'induction dans un mélange de un volume de fluorure de sulfuryle et de deux volumes d'oxygène, il ne se fait qu'une très légère décomposition avec production d'une très petite quantité de fluorure de silicium. La plus grande partie du gaz reste inaltérée. Sur $4^{cc},9$, après une heure et demie d'expérience, il n'y a eu de décomposé que 60^{cc}, de gaz fluorure de sulfuryle.

» *Action du soufre.* — Le soufre réagit sur le fluorure de sulfuryle au rouge naissant. L'expérience a été faite dans une cloche courbe, et, après une demi-heure de chauffe, on constate que le volume a augmenté. Il reste après l'expérience un mélange de gaz fluorure de silicium et anhydride sulfureux. En partant d'un volume de $3^{cc},2$, nous avons trouvé $4^{cc},6$ d'acide sulfureux et $1^{cc},6$ de fluorure de silicium.

» D'après la réaction suivante,

$$2\,SO^2F^2 + Si\,O^2 + S = 3\,SO^2 + SiF^4,$$

nous aurions dû trouver théoriquement : acide sulfureux, $4^{cc},8$ et fluorure de silicium, $1^{cc},6$.

» Ces chiffres sont assez voisins pour vérifier en volume la formule SO^2F^2 du fluorure de sulfuryle.

» *Sélénium.* — La décomposition du fluorure de sulfuryle se produit à une température plus basse que la précédente ; elle vérifie de même la composition du fluorure de sulfuryle par la réaction suivante

$$2SO^2F^2 + SiO^2 + Se = SeO^2 + 2SO^2 + SiF^4.$$

» *Phosphore et arsenic.* — Le phosphore et l'arsenic peuvent être distillés dans le gaz fluorure de sulfuryle sans produire aucune réaction.

Silicium. — Ce métalloïde réagit lentement au rouge sombre sur le fluorure de sulfuryle. Il se produit du fluorure de silicium et de l'anhydride sulfureux. Après une heure de chauffe, la réaction est incomplète.

» *Bore, carbone.* — Ces corps simples, au rouge sombre, ne décomposent pas le fluorure de sulfuryle.

» *Action des métaux.* — Le sodium peut être fondu dans le gaz fluorure de sulfuryle sans produire aucune réaction. Mais, pour peu qu'on élève la température, une absorption totale se produit. Nous avons utilisé cette réaction pour doser le soufre et le fluor dans ce nouveau corps gazeux.

» Le calcium chauffé au-dessous du rouge se combine au fluorure de sulfuryle avec incandescence; il se forme une masse grise contenant du sulfure de calcium, et un résidu insoluble dans l'eau renfermant tout à la fois du fluor, du soufre et du calcium.

» Lorsque l'on chauffe du magnésium pur dans une cloche courbe de verre de Bohême remplie de fluorure de sulfuryle, la réduction du verre par le magnésium se produit avant l'attaque du fluorure.

» Le fer n'a pas d'action au rouge sombre.

» *Action de quelques composés gazeux.* — Au rouge sombre, le gaz acide chlorhydrique est sans action sur le fluorure de sulfuryle. Au contraire, l'hydrogène sulfuré réagit assez rapidement à la même température, en produisant un dépôt de soufre et une diminution du volume total.

» Le gaz ammoniac, qui ne se combine pas à l'hexafluorure de soufre, se combine au contraire lentement, à la température ordinaire, au fluorure de sulfuryle. Il se produit une matière blanche, solide, soluble dans l'eau, dont la formule, d'après le volume de gaz absorbé, serait

$$SO^2F^2.5AzH^3 \qquad (T. 15^\circ — H. 760).$$

» *Analyse du fluorure de sulfuryle.* — Pour faire l'analyse de ce nouveau

corps gazeux, nous avons utilisé la propriété que possède la vapeur de sodium de décomposer cet oxyfluorure en donnant un mélange solide de sulfure et de fluorure alcalins.

» Un volume déterminé de gaz est introduit dans une cloche courbe en verre de Bohême dont la grande branche mesure $0^m,80$. On fait arriver ensuite un morceau de sodium dans la partie courbée, et l'on chauffe jusqu'à ce que l'absorption du gaz soit complète.

» On laisse refroidir, on constate alors que la hauteur du mercure dans la grande branche de la cloche courbe est sensiblement égale à la pression atmosphérique, ce qui démontre que l'absorption du gaz a été totale. On laisse alors rentrer l'air avec précaution et il ne reste plus ensuite qu'à doser le soufre et le fluor, dans le produit fondu, mélangé d'un excès de sodium qui reste dans la partie courbe de la cloche.

» L'extrémité du tube renfermant ce mélange est coupée et l'on projette les fragments dans une solution aqueuse de nitrate d'argent. Il se produit aussitôt un précipité de sulfure d'argent et d'oxyde d'argent, en même temps que des fluorures d'argent et de sodium entrent en solution.

» On filtre. La partie liquide sert à doser le fluor; le précipité permet de déterminer le soufre.

» *Dosage du soufre.* — Le précipité (mélange d'oxyde et de sulfure) est traité par un excès d'eau de brome afin d'oxyder le soufre et d'amener l'argent à l'état de bromure insoluble. On filtre et l'on dose le soufre à l'état de sulfate de baryum.

» *Dosage du fluor.* — Le fluor est dosé à l'état de fluorure de calcium dans le liquide filtré obtenu précédemment.

» Pour cela, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, puis on ajoute dans la liqueur filtrée du carbonate de soude en léger excès et du chlorure de calcium; il se produit un précipité de fluorure de calcium et l'on termine le dosage comme à l'ordinaire.

» Dans les eaux de filtration, on constate presque toujours la présence d'une très petite quantité de soufre provenant de l'oxydation superficielle du sulfure de sodium pendant la première partie de l'analyse.

» On précipite ce soufre à l'état de sulfate de baryum, et l'on ajoute ce nouveau poids à celui qui a été trouvé précédemment.

	1.	2.	Théorie pour SO^2F^2.
Soufre	31,73	30,96	31,37
Fluor	36,87	»	37,26
Oxygène	»	»	31,37

» Ainsi que nous venons de l'expliquer, nous avons donné tout d'abord la préférence à cette décomposition au rouge du fluorure de sulfuryle par la vapeur de sodium, afin d'éviter la formation de composés fluosulfurés qui auraient pu ne pas nous donner tout le soufre sous forme d'acide sulfurique.

» Mais ces premiers résultats ont été vérifiés par une autre méthode. Nous absorbons un volume déterminé de fluorure de sulfuryle par une solution alcoolique de potasse. Après avoir chassé l'alcool, on précipitait le soufre à l'état de sulfate de baryte en liqueur acide. Le fluor était dosé par le procédé précédent dans le liquide filtré. On s'assurait ensuite que le précipité de sulfate de baryum ne renfermait pas de fluor.

» Nous avons trouvé ainsi les chiffres suivants :

	1.	2.	Théorie pour SO^2F^2.
Soufre	31,86	31,60	31,37
Fluor	37,42	36,98	37,26

» *Conclusions.* — En résumé, nous avons obtenu un nouveau corps gazeux appartenant à la série de l'hexafluorure de soufre. Il en possède la grande stabilité et, par son peu d'affinité, il peut lui être comparé. Sa formule déduite de sa densité, de son analyse et de ses réactions est SO^2F^2. On peut donc le considérer comme l'hexafluorure SF^6 dans lequel le fluor est remplacé par de l'oxygène. Par sa formule il semble correspondre au composé déjà connu, le chlorure de sulfuryle. En réalité, le groupement sulfuryle, s'il existe dans ce nouveau gaz, fait partie d'une molécule beaucoup plus stable dans laquelle les réactions ne permettent pas de le mettre en évidence.

» Une fois de plus, ces expériences démontrent que si le fluor est bien incontestablement en tête de la famille des halogènes, il est un peu en retrait, avec des propriétés spéciales et caractéristiques qui l'éloignent légèrement du chlore et en même temps le rapprochent de l'oxygène. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les éthers alcoylcyanomaloniques et les acides alcoylcyanacétiques qui en dérivent.* Note de MM. **A. Haller** et **G. Blanc**.

« Les éthers cyanomaloniques, dont l'un de nous a donné la préparation ([1]), il y a quelques années, sont les analogues au point de vue fonc-

([1]) *Comptes rendus*, t. XCV, p. 142; *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 403-432.

tionnel des éthers alcoylcyanacétiques, également découverts et préparés par l'un de nous et ses élèves ([1]). Les deux séries d'éthers décomposent les carbonates, pour former des sels bien cristallisés, et c'est pour cette raison que nous leur avons donné le nom d'acides *méthiniques* ([2]), parce que, d'après leur mode de synthèse, ils renferment le groupement *méthine* CH.

$$\overset{\text{CAz}\diagup}{\text{R}'\text{CO.CH}} - \text{CO}^2\text{R}, \qquad \overset{\text{CAz}\diagup}{\text{CH}} = (\text{CO}^2\text{R})^2.$$

» Toutefois, ainsi que nous l'avons montré dans deux Communications présentées à l'Académie ([3]), les premières de ces molécules, malgré l'un de leurs modes de formation (*action des chlorures d'acides sur les éthers cyanacétiques sodés*), se comportent dans quelques-unes de leurs réactions, non comme des corps cétoniques, mais prennent la forme tautomère, c'est-à-dire la forme énolique :

$$\text{R}'.\text{COH} = \overset{\text{CAz}\diagup}{\text{C}} - \text{CO}^2\text{R}.$$

» Nous avons, en effet, mis en évidence ce fait que, lorsqu'on traite leurs sels d'argent par des iodures alcooliques, on obtient des combinaisons de la formule (I)

$$\text{(I)} \qquad \text{R}' - \text{COR}'' = \overset{\text{CAz}\diagup}{\text{C}} - \text{CO}^2\text{R},$$

$$\text{(II)} \qquad \text{R}' - \text{CO} - \overset{\text{CAz}\diagup}{\text{CR}''} - \text{CO}^2\text{R},$$

combinaisons qui sont isomères avec celles (II) obtenues jadis par M. A. Held en traitant les éthers acétoalcoylacétiques sodés par du chlorure de cyanogène. Des essais tentés pour préparer les éthers alcoylcyanomaloniques, en partant des éthers alcoylmaloniques sodés et du chlorure de cyanogène, n'ayant donné aucun résultat, nous avons appliqué à la préparation de ces corps la même méthode que celle qui nous avait servi à

([1]) A. Haller et A. Held, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 235; *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVII, p. 222; A. Haller, *Comptes rendus*, t. CI; p. 1270, etc.

([2]) A. Haller, *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1193.

([3]) *Comptes rendus*, t. XCV, p. 142; *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 403-432.

produire les éthers de la forme

$$R'.COR''=\overset{\displaystyle CAz}{\overset{/}{C}}-CO^2R$$ (¹).

» De l'éther cyanomalonique sodé a été traité par une solution aqueuse d'azotate d'argent, et le précipité grisâtre, constitué par de l'éther cyanomalonique argentique, après avoir été lavé, séché et bien divisé, fut mis en suspension dans l'éther et chauffé dans un appareil à reflux avec l'iodure alcoolique. Au bout de quelques heures, le précipité prend la couleur jaune de l'iodure d'argent et la réaction est terminée. On filtre, on chasse l'éther par distillation et l'on rectifie. On obtient ainsi avec un rendement pour ainsi dire quantitatif :

» L'éther méthylcyanomalonique $CAz-C\begin{cases}CH^3\\(CO^2C^2H^5)^2\end{cases}$ distillant à 135° sous 28^{mm}.

» L'éther éthylcyanomalonique $CAz.C\begin{cases}C^2H^5\\(CO^2C^2H^5)^2\end{cases}$ bouillant à 142°-145° sous 30^{mm}.

» L'éther *n*-propylcyanomalonique $CAz.C\begin{cases}C^2H^7\\(CO^2C^2H^5)^2\end{cases}$ distillant à 155°-157° sur 28^{mm}.

» Ces éthers constituent des liquides mobiles à odeur faible et complètement neutres.

» Quand on les chauffe pendant vingt-quatre heures à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré, on les saponifie en même temps qu'il y a départ d'acide carbonique et formation de chlorhydrate d'ammoniaque, et l'on obtient respectivement les acides propionique, butyrique et valérianique normal. Ces acides ont été isolés par entraînement avec la vapeur d'eau et caractérisés par leurs sels d'argent dont on a fait l'analyse.

$$R.C\begin{cases}CN\\(CO^2C^2H^5)^2\end{cases}+HCl+4H^2O=R.CH^2-CO^2H+2CO^2$$
$$+AzH^4Cl+2C^2H^5OH.$$

» Un excès d'une solution de potasse à 30 pour 100, ajouté à ces éthers, provoque un échauffement considérable, au point que le mélange entre en ébullition. Si l'on acidule alors la liqueur qui est devenue com-

(¹) A. Haller, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1221; A. Haller et G. Blanc, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 376.

plètement homogène par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, et qu'on épuise le liquide par de l'éther, on obtient par évaporation du dissolvant respectivement les acides α-cyanopropionique, α-cyanobutyrique et α-cyanovalérianique à l'état huileux.

» Pour caractériser ces acides qui jusqu'alors n'ont été décrits que sous la forme de leurs éthers éthyliques, on les a transformés en leurs sels de chaux en les neutralisant par du carbonate de calcium.

» Ces sels cristallisent difficilement même au sein de l'alcool, sont très solubles dans l'eau, moins dans l'alcool. L'analyse a été faite sur des produits préalablement séchés à 100°, puis portés à 125°.

» Pour achever la caractérisation de ces acides on les a transformés en outre en leurs anilides, par la méthode décrite par l'un de nous [1] et employée à préparer la cyanacétanilide et d'autres combinaisons de ce genre. Cette méthode consiste à chauffer les acides cyanés, bien exempts d'eau, avec la quantité théorique d'isocyanate de phényle jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus l'odeur du carbanile, puis à purifier l'anilide obtenue par une série de cristallisations dans l'alcool et dans l'eau bouillante, d'où elles cristallisent en paillettes blanches.

$$\mathrm{R.\overset{CAz}{CH}COOH} + \mathrm{Az}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C^6H^5}\end{matrix}\right. = \mathrm{R.\overset{CAz}{CH}-CO\,Az\,HC^6H^5} + \mathrm{CO^2}.$$

» Ces anilides sont très peu solubles dans l'eau, l'éther de pétrole, très solubles dans l'alcool.

» L'α-cyanopropionanilide $\mathrm{CAz-CH}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CO\,Az\,HC^6H^5}\end{matrix}\right.$ fond à 104°-105°.

» L'α-cyanobutyroanilide $\mathrm{CAz-CH}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{CO\,Az\,HC^6H^5}\end{matrix}\right.$ fond à 86°-87°,

» L'α-cyanovaléroanilide normale $\mathrm{CAz-CH}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{C^3H^7}\\ \mathrm{CO\,Az\,H\,C^6H^5}\end{matrix}\right.$ fond à 88°-89°.

» L'ensemble de ces recherches montre, en résumé, que l'éther cyanomalonique renferme bien un groupe méthinique CH, et que la substitution des radicaux alcooliques se porte sur cet atome d'hydrogène, puisque dans tous les dérivés qu'on obtient, en partant des éthers alcoylcyanomaloniques, les radicaux sont soudés à l'atome de carbone du groupe CH. »

---

[1] A. Haller, *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 189.

EMBRYOLOGIE. — *Note sur une fistule congénitale lacrymo-pharyngo-faciale, ouverte au-dessous de la narine droite;* par M. LANNELONGUE.

« Le développement de l'embryon humain n'est pas absolument fixé sur tous les points, tant s'en faut. Il y a encore de nombreuses lacunes qui ne seront comblées qu'avec de longues et patientes recherches, mais qui, en attendant, sont l'origine de théories plus ou moins satisfaisantes. De temps en temps, toutefois, il arrive qu'il persiste, sous forme d'anomalie, un état organique qui ne devait être que transitoire et que l'on n'avait pour ainsi dire ni saisi, ni compris, dans l'étude normale du développement. Ce trouble, tantôt simple, tantôt compliqué, projette alors une lumière nouvelle sur un point obscur; il devient un fait anatomique précieux d'une valeur indiscutable, permettant de rectifier les interprétations purement théoriques.

» A l'appui de cette opinion, je citerai l'observation suivante, que je crois unique d'ailleurs, et qui me paraît apporter des arguments nouveaux pour l'étude du développement de la narine et de la lèvre supérieure. L'intérêt qui s'y attache est d'autant plus grand que la question est l'objet de divergences d'opinions très marquées. J'ajouterai, en outre, qu'à l'aide d'un procédé opératoire simple, j'ai pu obtenir la cure parfaite d'une anomalie disgracieuse consistant dans la présence de deux narines ou plutôt d'une narine et d'une fistule, l'une au-dessus de l'autre sur le côté droit de la figure, et d'une déviation du nez.

» Voici d'abord le fait en lui-même :

» Le 7 décembre 1899 on nous présente, à l'Hôpital des Enfants-Malades, une petite fille de deux ans, très bien portante d'ailleurs, sur la figure de laquelle se trouve, au-dessous de la narine droite, un orifice arrondi, ouvert, ayant plus du tiers des dimensions de l'orifice externe de la narine. Il est séparé de celui de la narine par un pont cutané et cartilagineux en continuité parfaite avec l'aile de la narine, ce qui veut dire que l'aile de la narine, très bien dessinée et complète, va rejoindre le lobule médian du nez en bas en passant au-dessus de l'orifice anormal. Cette aile du nez est simplement remontée, ainsi que l'orifice de la narine, qui a pris une forme arrondie. Le nez est asymétrique d'après cela; il est plus élargi à droite et remonté de ce côté.

» L'orifice anormal, qu'on ne saurait mieux comparer qu'à celui d'une grosse fistule osseuse, est cutané. Il est le point de départ d'un trajet horizontal antéro-postérieur, légèrement oblique en dehors, parallèle au plancher des fosses nasales, au-dessous duquel il est situé, et aboutissant au pharynx. Un stylet le parcourt aisément en passant au-dessus de la voûte palatine et va buter contre la paroi postérieure du pharynx; il a

environ 6^{mm} à 7^{mm} de diamètre. On injecte du lait dans ce trajet et le lait revient en partie par la bouche. On injecte ensuite la fosse nasale correspondante, on la remplit de lait et rien ne parvient dans le pharynx ni ne ressort par le trajet anormal.

» Donc le trajet est indépendant de la fosse nasale et celle-ci est bouchée en arrière; un stylet qui la parcourt n'arrive pas non plus dans le pharynx. Il était indispensable de savoir où se déversaient les larmes; or, une injection de lait par le point lacrymal ressort par le trajet anormal, qui donne aussi passage à l'air, servant ainsi à la respiration. Toutefois la vraie fosse nasale a conservé, malgré son obstruction, sa sensibilité spéciale, ainsi qu'en témoignent quelques expériences faites avec des substances odorantes qui déterminent des réflexes démonstratifs.

» Avant de chercher à interpréter le cas, je terminerai l'observation par la courte description de l'opération que je tentai pour faire disparaître l'anomalie extérieure et qui fut suivie d'un plein succès. Le plan opératoire fut celui-ci : reporter la partie antérieure du trajet anormal dans la fosse nasale vraie en suturant son orifice cutané à la muqueuse nasale, de manière que rien extérieurement ne décelât la fistule. Pour cela, je détachai de la sous-cloison du nez la partie de l'aile de la narine qui vient s'y insérer et je la portai en dehors en la séparant de la muqueuse nasale en arrière, tandis qu'en avant l'incision passait sur la peau immédiatement au-dessus de l'orifice de la fistule. Dans un second temps, je disséquai le trajet fistuleux dans une étendue de 1^{cm} au moins d'avant en arrière en laissant une couche de partie molle de 2^{mm} environ autour de lui. Lorsqu'il fut ainsi dégagé, je le reportai en arrière dans la fosse nasale en le suturant à la muqueuse nasale et au bord postérieur du pont de l'aile interne de la narine primitivement détachée de la paroi nasale. Cette aile fut alors rabattue et recousue à la sous-cloison.

» L'orifice fistuleux était ainsi remonté et reporté en arrière dans la vraie fosse nasale. Du même coup, l'aile du nez se trouvait avoir pris la place de la fistule et, par conséquent, être descendue; ce qui la mettait sur le même plan que celle de l'autre côté, en même temps que le nez reprenait sa forme symétrique.

» En quelques jours la guérison était obtenue, et l'on ne pouvait découvrir de traces de cette anomalie; le cours des larmes n'avait subi aucune atteinte, et la respiration se faisait par la fosse nasale.

» Tel est le fait en lui-même. Voyons maintenant comment il cadre avec les notions que l'on possède sur l'embryogénie de cette région.

» Deux théories sont en présence au sujet de la formation de la narine et de la lèvre supérieure.

» A. La plupart des embryologistes et notamment His, Biondi [1], admettent que le bourgeon médian dit *frontal*, ou *nasal interne*, forme la partie interne de la narine primitivement appelée *fente olfactive*, que le bourgeon nasal externe en constitue la partie externe, mais s'arrête au niveau de l'aile du nez, tandis que c'est au maxillaire supérieur qu'on doit

---

(1) Biondi, *Arch. für path. An. und Ph.*; Berlin, 1888.

le développement de la partie inférieure du contour de la narine, ce dernier bourgeon venant se réunir successivement à l'extrémité inférieure du nasal externe et au nasal interne, complétant ainsi en bas l'orifice olfactif.

» B. Contrairement à cette opinion, Albrecht (*Arch. für klin. Chirurg.*; 1885) a soutenu que, de même que le bourgeon nasal interne ou frontal continuait à descendre jusqu'au bord inférieur de la lèvre supérieure, le bourgeon nasal externe, après avoir formé la partie externe de l'aile du nez, descendait, lui aussi, en constituant une partie de la lèvre supérieure, jusqu'au bord libre de cette lèvre et que le pourtour inférieur de la narine était constitué par la réunion du bourgeon nasal interne et du bourgeon nasal externe.

» D'après cette théorie, le bourgeon maxillaire supérieur ne prenait aucune part à la formation de la narine et de la lèvre supérieure.

» *D'autre part*, tous les embryologistes sont d'accord pour considérer que la ligne de soudure entre le bourgeon nasal externe et le bourgeon maxillaire supérieur ménage entre ses parois une fente qui est le canal lacrymal.

» Chez la petite malade dont il s'agit il existe deux faits importants qu'il faut d'abord mettre en relief :

» 1° La fistule est au-dessous de la narine, qui est bien constituée et qui présente un bord postéro-interne, formé par la peau et le cartilage, passant comme un pont au-dessus de l'ouverture de la fistule pour aller s'insérer à la sous-cloison.

» 2° Le canal lacrymal s'ouvre dans la fistule.

» La fistule, étant congénitale, est due à une absence de coalescence entre les bourgeons faciaux. Et comme elle est sur le prolongement du canal lacrymal, sa paroi supérieure provient du bourgeon nasal externe et sa paroi inférieure du bourgeon maxillaire supérieur. Chez cette enfant il est donc évident :

» 1° Que le bourgeon nasal externe s'est réuni au bourgeon nasal interne en formant le bord inférieur de ce qui semble être la narine;

» 2° Que le bourgeon maxillaire supérieur a formé la lèvre supérieure avec le bourgeon nasal interne et sans l'aide du nasal externe.

» Ce cas est donc inexplicable avec la théorie d'Albrecht.

» Il montre au contraire que si par hasard la coalescence au-dessous de la narine des bourgeons nasal externe et frontal a lieu, elle s'accompagne de la persistance d'une fistule antéro-postérieure, reste de la fente lacrymale et nécessaire en quelque sorte à l'écoulement des larmes.

» Le fait clinique que je rapporte demande aussi à être envisagé au point de vue des déductions qu'il peut fournir à l'égard du siège de la fissure dans les cas de becs-de-lièvre complexes.

» En effet Albrecht a encore soutenu que la fissure des becs-de-lièvre complexes passait non pas entre l'os incisif et le maxillaire supérieur, mais entre deux parties de l'os incisif distinguées dans ce but en os intermaxillaires interne et externe. La plupart des auteurs récents admettent en effet l'existence de deux os incisifs ou intermaxillaires de chaque côté. Il se peut que, habituellement, ce soit dans leur intervalle que passe la fissure des becs-de-lièvre complexes; mais ce que le cas cité plus haut démontre, c'est que chez cette enfant le bourgeon nasal externe s'arrêtait immédiatement au-dessous de la narine, c'est-à-dire au-dessus de la fistule, et que par conséquent il ne prenait aucune part, comme le croit Albrecht, à la formation des os incisifs ni de la lèvre supérieure.

» En admettant avec les auteurs récents qu'il y a bien réellement deux os incisifs de chaque côté, le plus externe ne saurait provenir du bourgeon nasal externe.

» Dans ces conditions la fissure du bec-de-lièvre doit passer, au niveau de la lèvre supérieure, soit entre deux os provenant d'un même bourgeon, le nasal interne, soit entre deux os appartenant à des bourgeons différents, au bourgeon frontal d'un côté, au maxillaire supérieur de l'autre. »

GÉOLOGIE. — *Sur la découverte d'un Oursin d'âge crétacé dans le Sahara oriental.* Note de M. DE LAPPARENT.

« Jusqu'à présent, tous les essais de reconstitution de la Paléogéographie africaine se sont bornés à admettre qu'à l'époque crétacée, et sans doute depuis le cénomanien jusqu'au sénonien supérieur, la Méditerranée envoyait un grand golfe dans la région du désert libyque. Ce golfe, limité du côté de l'est par le long massif archéen au milieu duquel la fosse de la mer Rouge s'est tardivement ouverte, s'étendait en Nubie jusqu'à l'emplacement actuel de Khartoum. Quant à son extension vers l'ouest, on ne supposait pas qu'elle eût dépassé le pied de la chaîne de hauteurs du Tibesti.

» Sur la Carte géologique de l'Afrique, exécutée sous la direction de M. K. von Zittel et publiée dans l'*Atlas physique* de Berghaus, le Tibesti est figuré comme une barrière de terrains archéens et primaires, couronnée par quelques cônes volcaniques récents, et séparant complètement

le désert libyque du Sahara ; et les quelques indications données sur l'intervalle compris entre le Tibesti et le lac Tchad ne mettent en évidence que ces mêmes formations archéennes ou paléozoïques.

» Cependant on sait depuis longtemps que l'oasis de Bilma, située par environ 19° de latitude nord, sur la route du Tchad à Tripoli, contient un important gisement de sel gemme, précieuse ressource pour les Touareg du Sahara oriental. De plus, dans la relation de son voyage, Rohlfs ([1]) a indiqué que si, jusqu'à Bilma, le grès est la roche dominante, « on voit apparaître parfois, dans la plaine de Mafaras, du gypse, du marbre et des bancs crayeux ». Il ajoutait que « au sud de Bilma le grès est riche en fossiles, notamment en *empreintes d'ammonites* »; qu'aux rochers dits de *Tjigrin,* qui bordent à l'ouest la route des caravanes, des fossiles tout particuliers se montrent dans une roche grise d'apparence vitreuse; enfin, qu'immédiatement avant Agadem, c'est-à-dire sur le bord méridional du Sahara, où Nachtigal avait signalé la présence de calcaires diversement colorés, sortant de dessous le grès ferrugineux, on remarque de véritables « accumulations de fossiles », notamment de mollusques.

» Malgré ces indications si formelles, M. von Zittel a cru devoir arrêter le tracé des mers crétacées au nord-est du Tibesti, et il n'a reproduit, dans son Ouvrage sur le Désert libyque, l'assertion relative aux ammonites, qu'en la faisant suivre d'un point d'interrogation. En revanche, sur la Carte d'Afrique publiée par le Service géographique de l'Armée (Carte de Lannoy de Bissy), on a tenu fidèlement compte du croquis joint à la relation de Rohlfs dans les *Petermann's Mitteilungen,* et le mot *Fossiles* y figure à deux places entre Bilma et Agadem.

» Sachant que la route du Tchad à Bilma avait été suivie en 1892 par le colonel Monteil, j'ai profité d'une rencontre avec l'éminent explorateur pour l'entretenir de ce problème, si déconcertant pour les géologues, par suite de la fatalité qui semble avoir empêché l'arrivée en Europe de tout échantillon propre à justifier les affirmations pourtant si claires des voyageurs. Comme je lui demandais si rien d'analogue n'avait frappé ses regards, M. Monteil voulut bien me dire qu'il avait ramassé, près de Bilma, une seule pierre paraissant offrir une empreinte ; et dès le lendemain il me l'envoyait obligeamment en communication, avec une Note sur les circonstances de sa trouvaille.

» Le 11 septembre 1892, après quatre heures d'une marche de nuit, la

---

([1]) *Petermann's Mitteilungen,* Ergänzungsheft, n° V.

caravane du colonel, en route vers Bilma, s'arrêtait à 6ʰ du matin à Zau Saghaïr, par environ 18° 23′ 08″ de latitude nord, pour le salam traditionnel du lever de l'aurore. M. Monteil étant descendu de cheval, son pied porta contre une pierre arrondie qui éveilla son attention par sa forme et par l'empreinte visible d'un rayonné sur sa surface. Il eut l'heureuse idée de la garder comme souvenir, et c'est de ce fossile que je viens entretenir l'Académie.

» On y reconnaît sans peine, malgré l'usure que le sable du désert lui a infligée, un gros Oursin de la famille des *Regulares*, fossilisé dans un calcaire compact jaune qui, par places, fait feu à la pointe d'acier. Par ses dimensions (11^{cm} de diamètre), cet Oursin dépasse tous les fossiles connus de la même famille, et il n'existe aucun type européen ni même algérien auquel il puisse être comparé.

» Cependant, M. Victor Gauthier, dont la compétence en matière d'Échinides est depuis longtemps établie, y a reconnu de suite un genre créé en 1897 par M. Noetling pour un Oursin du Baloutchistan, recueilli dans les couches supérieures du Crétacé de cette contrée, sur l'horizon de la craie de Maëstricht (sous-étage *maëstrichtien* ou *aturien* supérieur).

» Il est ainsi prouvé que, vers la fin de l'époque crétacée, à l'heure où, dans nos contrées européennes, la mer subissait une régression si marquée, non seulement elle persistait sur le désert libyque, mais elle s'avançait jusqu'au voisinage du Tchad, en manifestant, par sa faune, des affinités avec la région indienne.

» Des affinités semblables ont d'ailleurs été constatées, en ce qui concerne la même période maëstrichtienne, dans la Basse-Égypte et jusqu'en Tunisie, où se recueillent à ce niveau des ammonites alliées à celles de l'Inde méridionale.

» La voie par laquelle pouvait se faire cet échange est tout indiquée, au nord du massif ancien du Sinaï et de la mer Rouge; car le Crétacé supérieur de la Palestine contient des Céphalopodes, tels que *Baculites syriacus*, qui se retrouvent dans le désert égyptien [1], et les recherches de M. de Morgan ont prouvé que la mer Aturienne passait en Perse, d'où elle rejoignait le Baloutchistan.

» Le golfe crétacé du Sahara oriental avait-il d'autres communications plus méridionales avec les mers de l'époque? Aucun fait ne permet de

---

(1) Blanckenhorn, *Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft*, p. 33; 1900.

l'affirmer; mais il serait également téméraire de le nier, vu l'absence complète de toute donnée géologique sur l'espace compris entre le Tchad et le Congo, joint au fait qu'à Libreville il existe des dépôts du même âge que ceux de Bilma. En outre, dans la direction opposée, au pays des Gallas, M. Neumann ([1]) a récemment observé un lambeau de Crétacé supérieur à actéonelles, en même temps qu'à Socotra M. Kossmat ([2]) a relevé une série crétacée complète, concordante avec le tertiaire.

» Quoi qu'il en soit, la détermination précise de l'Oursin rapporté par le colonel Monteil entraîne une modification assez sérieuse des vues jusqu'ici professées à l'égard du continent africain. L'immunité presque totale dont il semblait avoir joui, depuis les temps primaires, contre les incursions marines, doit être notablement restreinte, au moins en ce qui concerne la partie située au nord de l'équateur.

» On pouvait d'ailleurs pressentir que la mer Crétacée ne s'était pas arrêtée au Tibesti; car, selon la relation de Nachtigal, les indigènes de ce pays habitent des cavernes (lesquelles, on le sait, ne se trouvent guère qu'en pays calcaire), et le même auteur a signalé, dans le massif, des « formations crayeuses ».

» En tout cas, la constatation qui vient d'être faite donne un intérêt tout particulier à l'exploration des points où Rohlfs déclare avoir vu des empreintes d'ammonites. Il serait tout à fait intéressant d'y retrouver les types indiens déjà observés en Tunisie et en Égypte. Souhaitons aussi que l'attention des chercheurs veuille enfin se porter sur le gisement voisin d'Agadem, où abondent les coquilles de mollusques.

» Si aucun échantillon de ces fossiles n'est encore parvenu en Europe, c'est que l'utilité qu'il y avait à les recueillir n'a été signalée à personne. Ajoutons que l'extrême chaleur détermine les caravanes du Sahara oriental à voyager surtout la nuit, ce qui fait que bien des choses échappent aux regards. Mais aujourd'hui que l'influence française s'est établie à l'est du Tchad, il suffira, pensons-nous, d'avoir montré l'opportunité de ces recherches pour qu'un de nos vaillants pionniers du désert s'y dévoue, et nous apporte ainsi la solution définitive de l'un des problèmes les plus importants de la Géologie africaine.

» Je produis à la suite de cette Note les indications qu'a bien voulu me fournir M. Gauthier sur l'Oursin du Sahara :

([1]) *Verhandlungen der Gesellschaft für Erdkunde zu Berlin*, p. 479; 1900.
([2]) *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften*, Wien, 1899.

» Il appartient à un genre que Noetling a établi en 1897 dans les *Memoirs of the geological Survey of India* [*Fauna of Balutchistan of the upper cretaceous* (*maestrichtian*) *beds*], series XVI, Vol. I, Part III, p. 14, *Pl. I* et *III*. Noetling a nommé son Oursin, qui ne paraît pas mieux conservé que celui du colonel Monteil, *Protechinus paucituberculatus*. M. Lambert a fait observer (*Revue critique de Paléozoologie*, 2e année, n° 3, p. 126, juillet 1898) que le nom générique de *Protechinus* avait déjà été employé par Austin pour un autre Échinide et a proposé de le remplacer par *Noetlingia*.

» .... Voici la diagnose du genre : Oursin régulier atteignant une grande taille (celui de Noetling ne mesure pas moins de 95mm de diamètre et celui du colonel Monteil plus de 110mm). Appareil apical presque entièrement intercalaire ; du moins quatre des plaques ocellaires, I, II, IV et V, s'intercalent entre les plaques génitales pour former le circuit du périprocte ; l'ocellaire antérieure III me paraît rejetée en dehors ; je n'en suis pas certain, l'appareil étant médiocrement conservé sur l'exemplaire africain, et encore plus usé sur celui du Baloutchistan.

» Aires ambulacraires larges, égalant presque la moitié des interambulacraires ; zones porifères très étroites, superficielles, ou très légèrement déprimées, allant en ligne droite du sommet au péristome ; elles sont oligopores : c'est-à-dire qu'il n'y a que trois paires de pores par plaque majeure ; deux de ces paires sont régulièrement alignées le long de la suture, un peu obliquement, sur deux plaquettes entières et égales ; la troisième paire est portée par une très petite plaquette placée à l'extrémité interne des deux autres, et les pores sont sensiblement plus petits. Cette disposition qui n'existe, à ma connaissance, chez aucun autre Oursin, fait que les pores forment deux rangées verticales, une externe, composée des grandes paires régulières, et une interne, dessinée par les petites plaques et les petites paires dont j'ai parlé.

» Entre les zones porifères s'étendent plusieurs rangées verticales de tubercules, de dimension médiocre, sans crénelures ni perforation, d'après Noetling, notre exemplaire étant trop usé pour que je puisse constater ce détail ; deux de ces rangées portent des tubercules un peu plus développés que les autres et montent seules jusqu'au sommet.

» Les aires interambulacraires portent également un grand nombre de rangées verticales de tubercules semblables, au moins dix-huit à l'ambitus, dont la troisième de chaque côté est la principale. Ces mêmes tubercules forment en même temps des rangées horizontales plus ou moins régulières. Le milieu de l'aire n'est pas nu ; mais il est moins garni que les deux côtés.

» La face inférieure manquant chez notre Oursin, nous ne connaissons pas le péristome ; il en est de même pour l'exemplaire de Noetling. Le périprocte, compris entre les plaques apicales, est ovale et de médiocre étendue pour la taille de l'Oursin.

» L'exemplaire saharien est très voisin de l'exemplaire indien ; la forme est plus hémisphérique, et surtout le milieu des aires interambulacraires est moins nu que chez le *N. paucituberculata*. Ce n'est pas la même espèce, et je propose de l'appeler *Noetlingia Monteili*. »

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *De la propagation des ondes dans les fluides visqueux*. Note de M. P. **Duhem**.

« I. Si l'on désigne par ρ la densité en un point d'un fluide visqueux en mouvement, par T la température, par u, v, w, les trois composantes de la vitesse, par $X\,dm$, $Y\,dm$, $Z\,dm$ les composantes de la force, tant intérieure qu'extérieure, qui sollicite l'élément dm, par Π la pression, enfin, par $\lambda(\rho, T)$, $\mu(\rho, T)$ deux fonctions de ρ et de T qui vérifient les inégalités

$$(1)\qquad \mu(\rho, T) > 0, \qquad 3\lambda(\rho, T) + 2\mu(\rho, T) \geqq 0,$$

on a, en tout point du fluide, trois équations dont la première est :

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial \Pi}{\partial x} - \rho X + \rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right) - (\lambda + \mu)\frac{\partial \theta}{\partial x} - \mu\Delta u \\ &\qquad - \theta\frac{\partial \lambda}{\partial x} - 2\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial \mu}{\partial x} - \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)\frac{\partial \mu}{\partial y} - \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)\frac{\partial \mu}{\partial z} = 0. \end{aligned} \right.$$

» Dans cette équation, θ désigne, à l'ordinaire, la somme

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}.$$

» Peut-il arriver que, de part et d'autre d'une certaine surface S, les équations du mouvement du fluide visqueux admettent deux intégrales analytiquement différentes et cela, de telle sorte que, sur la surface S, les quantités Π, ρ, T, u, v, w et leurs dérivées partielles *du premier ordre*, aient la même valeur dans les deux intégrales?

» Si u_1, v_1, w_1 sont les composantes de la vitesse en un point et à un instant, selon la première intégrale, tandis que u_2, v_2, w_2 sont les composantes de la vitesse au même point et au même instant, selon la seconde intégrale, nous posons

$$u_1 - u_2 = U, \qquad v_1 - v_2 = V, \qquad w_1 - w_2 = W, \qquad \theta_1 - \theta_2 = \Theta.$$

» Les égalités (2) fournissent alors, en tout point de la surface S, trois égalités dont la première est

$$(3)\qquad [\lambda(\rho, T) + \mu(\rho, T)]\frac{\partial \Theta}{\partial x} + \mu(\rho, T)\Delta U = 0.$$

» Selon la dénomination introduite dans notre Note *Sur le théorème d'Hugoniot et quelques théorèmes analogues* [1], la surface S est une *onde du premier ordre* pour les dérivées partielles du premier ordre de U, V, W et, partant, pour la fonction Θ. Gardons les notations de cette Note, en substituant seulement à λ, μ, ν, pour éviter toute confusion, les symboles α, β, γ.

» *Si la vitesse de propagation,* désignée par a dans cette Note, *était finie,* l'équation (3) de la présente Note demeurerait exacte après multiplication par a; alors les inégalités (3) de la Note *Sur le théorème d'Hugoniot* la transformeraient en

$$[\lambda(\rho, T) + \mu(\rho, T)] \frac{\partial \Theta}{\partial t} \alpha + \mu(\rho, T) \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \, \partial t} \alpha + \frac{\partial^2 U}{\partial y \, \partial t} \beta + \frac{\partial^2 U}{\partial z \, \partial t} \gamma \right) = 0.$$

» D'ailleurs, les inégalités (1) de la même Note donnent

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y \, \partial t} \alpha = \frac{\partial^2 U}{\partial x \, \partial t} \beta, \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial z \, \partial t} \alpha = \frac{\partial^2 U}{\partial x \, \partial t} \gamma.$$

» L'égalité précédente deviendrait donc la première des égalités

$$(4) \qquad \left\{ \begin{aligned} & [\lambda(\rho, T) + \mu(\rho, T)] \frac{\partial \Theta}{\partial t} \alpha^2 + \mu(\rho, T) \frac{\partial^2 U}{\partial x \, \partial t} = 0, \\ & [\lambda(\rho, T) + \mu(\rho, T)] \frac{\partial \Theta}{\partial t} \beta^2 + \mu(\rho, T) \frac{\partial^2 V}{\partial y \, \partial t} = 0, \\ & [\lambda(\rho, T) + \mu(\rho, T)] \frac{\partial \Theta}{\partial t} \gamma^2 + \mu(\rho, T) \frac{\partial^2 W}{\partial z \, \partial t} = 0. \end{aligned} \right.$$

» En ajoutant celles-ci membre à membre, nous trouvons

$$[\lambda(\rho, T) + 2\mu(\rho, T)] \frac{\partial \Theta}{\partial t} = 0.$$

Selon les inégalités (1), cette égalité entraîne cette autre :

$$(5) \qquad \frac{\partial \Theta}{\partial t} = 0.$$

L'onde considérée ne pourrait donc se propager avec une vitesse finie que si l'égalité (5) était vérifiée en tout point de l'onde; cette condition ne sera évidemment pas remplie, en général; elle le serait, toutefois, si les mouvements considérés laissaient inaltérée la densité de chaque élément fluide, car on aurait sans cesse $\theta_1 = 0$, $\theta_2 = 0$.

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 1171; 24 décembre 1900.

» Mais, si cette égalité (5) était vérifiée en tout point de la surface S, les égalités (4), jointes à la première inégalité (1), donneraient, en tout point de cette surface, les égalités

$$(6) \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial t} = 0, \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial y\,\partial t} = 0, \qquad \frac{\partial^2 W}{\partial z\,\partial t} = 0,$$

qui n'y sauraient être séparément vérifiées, en général.

» Ainsi, *en général, il ne peut se produire, dans un fluide visqueux, aucune onde, du second ordre par rapport aux fonctions* Π, ρ, T, u, v, w, *qui se propage avec une vitesse finie.*

» II. Cette conclusion peut s'établir d'une manière un peu différente lorsqu'il s'agit des *petits mouvements* d'un fluide visqueux, pourvu que l'on suppose ces petits mouvements soit *adiabatiques à partir d'un état initial homogène,* soit *isothermiques* à partir d'un tel état. On a alors

$$\Pi = F(\rho),$$

la fonction F étant une fonction croissante de ρ, qui est la même pour tous les points du fluide. Désignons par K^2 la constante positive $\frac{dF(\rho_0)}{d\rho_0}$, par λ_0, μ_0, les expressions $\lambda(\rho_0, T_0)$, $\mu(\rho_0, T_0)$.

» Le petit mouvement peut être regardé [1] comme résultant de la superposition d'un petit mouvement *sans dilatation* et d'un petit mouvement *sans rotation.*

» Dans le petit mouvement *sans dilatation,* chacune des composantes de la vitesse vérifie l'*équation aux rotations*

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} - \mu_0 \Delta\Omega = 0,$$

de même forme que l'équation de la propagation de la chaleur ; cette équation est incompatible avec l'existence, pour la fonction Ω, d'une onde du second ordre se propageant avec une vitesse finie ; le théorème d'Hugoniot le démontre sans peine.

» Dans le petit mouvement *sans rotation,* les trois composantes de la vitesse sont les trois dérivées par rapport à x, y, z, d'une fonction θ véri-

[1] *Sur la généralisation d'un théorème de Clebsch* (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 5ᵉ série, t. VI, p. 254-256 ; 1900).

fiant l'*équation aux dilatations*.

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} - K^2 \Delta\Theta - (\lambda_0 + 2\mu_0)\frac{\partial}{\partial t}\Delta\Theta = 0. \tag{7}$$

Une onde du *second ordre* pour les fonctions u, v, w serait du *troisième ordre* pour la fonction Θ, ou du second ordre pour la fonction $\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \Theta'$. Mais, selon l'égalité (7), et le théorème d'Hugoniot relatif à la propagation des ondes du second ordre, l'existence d'une telle onde est impossible, comme nous l'avions déjà signalé [1].

» Dans une prochaine Communication, nous étudierons, si l'Académie veut bien le permettre, l'influence que la viscosité exerce sur la propagation des discontinuités. »

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Le Volume X de la publication « Le Opere di Galileo Galilei, edizione nazionale sotto gli auspicii di Sua Maestà il Re d'Italia » ;

2° Un Volume intitulé : « Physique biologique : osmose, tonométrie, cryoscopie ; par M. *A. Dastre*. » (Présenté par M. d'Arsonval.)

ASTRONOMIE. — *Observations sur la variabilité de la planète* (433) *Éros, faites à l'observatoire de Toulouse, à l'équatorial Brunner de* $0^m,23$ *d'ouverture.* Note de M. **F. Rossard**, présentée par M. Lœwy.

« M. le Dr E. von Oppolzer ayant signalé la variabilité probable d'Éros, cette planète a été observée pendant trois jours consécutifs, les 14, 15 et 16 février, et son éclat par rapport à des étoiles de comparaison noté à des intervalles de temps assez rapprochés.

» On a constaté des variations rapides d'éclat et estimé que la différence d'éclat entre un maximum et un minimum dépasse une grandeur, et

---

(1) *Sur la théorie électrodynamique de Helmholtz et la théorie électromagnétique de la lumière* (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, 2e série, t. V, p. 230 ; 1900).

que la planète qui semble être à son maximum de grandeur 9,3, descend jusque vers la 11e environ.

» De plus, on a remarqué, pendant toutes ces variations, une scintillation brusque faisant varier par moments l'éclat de la planète.

» Le Tableau ci-dessous indique les étoiles de comparaison employées.

Dates.		Désignation de l'étoile.	Grandeur d'après Argelander.
1901. Février	14........	749 BD $+19^{\circ}$	9,5
	15........	756 BD +19	9,5
	16........	692 BD +18	9,2

» Voici, d'autre part, en temps moyen de Toulouse, les heures observées de maximum et de minimum de la planète :

1901. Février	14....	$9^{h}43^{m}$	Min.	1901. Février	16....	$7^{h}34^{m}$	Max.
	14....	10.48	Max.		16....	8.56	Min.
	15....	8.10	Max.		16....	10. 3	Max.
	15....	9.32	Min.		16....	11.30	Min.
	15....	10.44	Max.				

» La comparaison des minima et maxima successifs montre que la variation d'éclat offre un peu plus de 10 périodes en un jour, que la durée de la période est voisine de $2^{h}22^{m}$; la demi-période de croissance, plus courte d'un quart d'heure que l'intervalle entre le maximum et le minimum suivant. »

ASTRONOMIE. — *Sur la variabilité lumineuse d'Éros.* Note de M. **Ch. André**, présentée par M. Lœwy.

« Nos observations confirment les indications de la Note du Dr E. von Oppolzer (*Circular* n° 38 *der Centralstelle*) relativement à la variabilité d'éclat de la planète Éros.

» Quoique l'état du Ciel ne nous ait pas permis d'avoir encore une courbe de lumière complète, il semble certain que la variation totale de près d'une grandeur dans l'éclat de la planète Éros se fait en six heures suivant une marche très analogue à celle de U Pégase, mais avec une portion de constance peut-être un peu plus étendue; la planète Éros est donc actuellement une variable photométrique.

» Elle constitue un système double formé de deux astéroïdes dont les diamètres sont à peu près dans le rapport de trois à deux, et dont le plan orbital passe actuellement par la Terre.

» Comme notre distance actuelle à Éros est environ les deux tiers de celle qui nous sépare du Soleil, l'inclinaison de la ligne de visée sur le plan de l'orbite change assez rapidement et d'une façon continue; le phénomène de variabilité périodique d'Éros ne sera que temporaire et variera d'aspect pendant ce temps. Mais, son étude attentive a une grande importance en ce qu'elle nous donnera une série graduée de courbes de lumière, où la seule variable sera l'inclinaison de la ligne de visée sur le plan de l'orbite du satellite, série qui facilitera considérablement la discussion des formes si diverses que présentent les courbes de lumière des étoiles doubles photométriques. »

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur la déformation du paraboloïde quelconque.* Note de M. C. **Guichard.**

» Pour faciliter la lecture de cette Note, j'exposerai les résultats qui y sont contenus sans m'appuyer sur mes Notes antérieures. Je rappelle la définition suivante :

» Un point P décrit un réseau dans l'espace à x dimensions, si les coordonnées $x_1, x_2 \ldots x_n$ du point P sont des fonctions de u et v satisfaisant à une équation de la forme

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial u \, \partial v} = A \frac{\partial \theta}{\partial u} + B \frac{\partial \theta}{\partial v},$$

A et B étant des fonctions de u et v. Cette équation est l'équation du réseau.

» Sur le paraboloïde, je ferai les deux remarques suivantes :

» I. *Si l'équation d'un réseau* P (x_1, x_2, x_3) *admet la relation* $x_1^2 + mx_2^2$, *il y a un réseau* Q (y_1, y_2, y_3) *parallèle au réseau* P, *situé sur le paraboloïde dont l'équation est*

$$y_1^2 + my_2^2 = y_3.$$

» Pour déterminer Q quand P est donné, il suffit d'établir entre le paraboloïde et la surface (P) une correspondance par parallélisme des plans tangents.

» II. *Si le réseau* P *est applicable sur un réseau* P′ *on pourra, à l'aide de quadratures, trouver un réseau* Q′ *applicable sur le réseau* Q.

» Ces deux remarques, bien simples, permettent d'établir le résultat suivant : *Si l'on connaît une déformée du paraboloïde, on peut en déduire trois autres.*

» Supposons, en effet, le paraboloïde et sa déformée rapportés à leur système conjugué commun, on aura deux réseaux (y_1, y_2, y_3), (z_1, z_2, z_3) applicables, le premier étant sur le paraboloïde. L'équation des deux réseaux étant la même (M. Kœnigs), les systèmes (y_1, y_2) et (z_1, z_2, z_3, iy_3) forment des réseaux applicables. Effectuant sur les dernières coordonnées une substitution orthogonale, le réseau devient (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4); les deux réseaux (y_1, y_2, iZ_4), (Z_1, Z_2, Z_3) sont applicables; le premier satisfait à la condition I; on pourra donc, à l'aide de quadratures, trouver de nouvelles déformées du paraboloïde.

» Si l'équation d'un réseau $P(x_1, x_2, x_3)$ admet la solution

$$ax_1^2 + bx_2^2 + cx_3^2$$

on pourra lui appliquer les remarques I et II en remplaçant le paraboloïde par la quadrique

$$ax_1^2 + bx_2^2 + cx_3^2 = 1.$$

» Considérons maintenant un déterminant orthogonal du troisième ordre

$$D = \begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{vmatrix}$$

où les éléments satisfont aux conditions

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\alpha_i}{\partial u} = A\beta_i, & \dfrac{\partial\beta_i}{\partial u} = -A\alpha_i - M\gamma_i, & \dfrac{\partial\gamma_i}{\partial u} = M\beta_i, \\ \dfrac{\partial\alpha_i}{\partial v} = B\gamma_i, & \dfrac{\partial\beta_i}{\partial v} = N\gamma_i, & \dfrac{\partial\gamma_i}{\partial v} = -B\alpha_i - N\beta_i, \end{cases}$$

on devra avoir

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial A}{\partial v} = BM, \\ \dfrac{\partial B}{\partial u} = AN, \end{cases} \qquad \frac{\partial M}{\partial v} + \frac{\partial N}{\partial u} + AB = 0.$$

» Les conditions (2) seront satisfaites si

$$A = \cos\varphi, \quad B = \sin\varphi, \quad M = -\frac{\partial\varphi}{\partial v}, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial u}.$$

$$(3)\quad -\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial u^2} + \sin\varphi\cos\varphi = 0.$$

» Le déterminant D est celui qui intervient dans la représentation sphérique des surfaces à courbure totale constante.

» Prenons, de même, un déterminant orthogonal du 4e ordre

$$\Delta = \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \\ \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \varepsilon_4 \\ \eta_1 & \eta_2 & \eta_3 & \eta_4 \end{vmatrix}$$

avec les conditions

$$(4)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial x_i}{\partial u} = a\varepsilon_i, & \dfrac{\partial y_i}{\partial u} = e\varepsilon_i, & \dfrac{\partial \varepsilon_i}{\partial u} = -ax_i - ey_i - m\eta_i, & \dfrac{\partial \eta_i}{\partial u} = m\varepsilon_i, \\ \dfrac{\partial x_i}{\partial v} = b\eta_i, & \dfrac{\partial y_i}{\partial v} = f\eta_i, & \dfrac{\partial \varepsilon_i}{\partial v} = n\eta_i, & \dfrac{\partial \eta_i}{\partial v} = -bx_i - fy_i - n\varepsilon_i, \end{cases}$$

on devra avoir

$$(5)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial a}{\partial v} = bm, & \dfrac{\partial e}{\partial v} = fm, \\ \dfrac{\partial b}{\partial u} = an, & \dfrac{\partial f}{\partial u} = en, \end{cases} \qquad \frac{\partial m}{\partial v} + \frac{\partial n}{\partial u} + ab + ef = 0.$$

» Ces conditions sont satisfaites pour les valeurs particulières

$$a = p\cos\varphi, \qquad e = iq\sin\varphi, \qquad m = -\frac{\partial\varphi}{\partial v},$$
$$b = p\sin\varphi, \qquad f = -iq\cos\varphi, \qquad n = +\frac{\partial\varphi}{\partial u},$$

φ étant une solution de l'équation (5), p et q des constantes dont la somme des carrés est égale à l'unité.

» Posons maintenant

$$z_1 = p\alpha_1, \qquad z_2 = p\alpha_2, \qquad z_3 = p\alpha_3, \qquad z_4 = \sqrt{1-p^2}.$$

» Les quantités x_1, x_2, x_3, x_4; z_1, z_2, z_3, z_4 sont solutions de l'équation

$$(6)\qquad \frac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial v} = \frac{\partial}{\partial v}\operatorname{Log}\cos\varphi\frac{\partial\theta}{\partial u} + \frac{\partial}{\partial u}\operatorname{Log}\sin\varphi\frac{\partial\theta}{\partial v},$$

et l'on a

$$\sum x^2 = \sum z^2 = 1, \qquad \sum dx^2 = \sum dz^2.$$

Si ρ est une relation quelconque de l'équation (6) et si l'on pose

$$X_i = \frac{x_i}{\rho}, \qquad Z_i = \frac{z_i}{\rho},$$

les points $P(X_1, \ldots, X_4)$ et $P'(Z_1, \ldots, Z_4)$ décrivent des réseaux applicables et l'on a

$$\sum X^2 - \frac{1}{\rho^2} = \sum Z^2 - \frac{1}{\rho^2} = 0.$$

Faisons en particulier

$$\rho = z_1 + iz_2 \qquad \text{ou} \qquad Z_1 + iZ_2 = 1.$$

On aura deux réseaux applicables $(X_1, \ldots, X_4)$ et (Z_3, Z_4) ou encore (X_1, X_2, X_3) et (Z_3, Z_4, iX_4). Pour ce dernier réseau Q, on a

$$Z_3^2 + Z_4^2 - \frac{1}{\rho^2} = -(Z_1^2 + Z_2^2) = -(Z_1 + iZ_2)(Z_1 - iZ_2) = -(Z_1 - iZ_2),$$

ce qui montre que l'équation du réseau Q admet la relation

$$Z_3^2 + Z_4^2 - \frac{1}{\rho^2} = Z_3^2 + Z_4^2\left(1 - \frac{1}{1-p^2}\right),$$

ce qui permet de déformer le paraboloïde

$$(7) \qquad y_1^2 - \frac{p^2}{1-p^2}y_2^2 = y_3.$$

Donc, au point de vue analytique :

» Pour déformer le paraboloïde quelconque (7), il suffira d'effectuer les deux opérations suivantes :

» 1° *Trouver les éléments du déterminant* D, *ce qui revient à la recherche des surfaces à courbure totale constante ;*

» 2° *Intégrer le système complet* (4).

» On retrouve les mêmes opérations pour déformer la quadrique de révolution

$$x_1^2 + x_2^2 + \frac{x_3^2}{1-p^2} = 1. \text{ »}$$

GÉOMÉTRIE. — *Sur le problème des isopérimètres.* Note de M. **A. Hurwitz**, présentée par M. Picard.

« Le problème classique :

» *Déterminer parmi les courbes fermées de périmètre donné celle qui enferme une aire maximum,*

peut être résolu d'une manière très simple par l'emploi des séries de Fourier. C'est ce que je vais montrer dans les quelques lignes qui suivent.

» Soient C une courbe fermée, s la longueur de l'arc compté à partir d'un point arbitrairement fixé sur la courbe. Choisissons l'unité de longueur de manière que la longueur totale de C soit égale à 2π, c'est-à-dire égale à la circonférence du cercle de rayon 1.

» Ceci posé, les coordonnées x, y d'un point variable sur C seront des fonctions continues de l'arc s ayant la période 2π. Supposons que ces fonctions, ainsi que leurs dérivées par rapport à s, soient développables en séries trigonométriques et posons

$$(1)\qquad \begin{cases} x = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos ns + a'_n \sin ns), \\ y = b_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (b_n \cos ns + b'_n \sin ns). \end{cases}$$

» L'aire F de la courbe C étant donnée par l'intégrale

$$F = \int x\,dy = \int_0^{2\pi} x \frac{dy}{ds}\,ds,$$

on trouve, en employant les développements (1),

$$(2)\qquad F = \pi \sum_{n=1}^{\infty} n(a_n b'_n - a'_n b_n).$$

» De même, en intégrant l'identité

$$1 = \left(\frac{dx}{ds}\right)^2 + \left(\frac{dy}{ds}\right)^2$$

entre les limites 0 et 2π, il vient

$$2\pi = \int_0^{2\pi} \left(\frac{dx}{ds}\right)^2 ds + \int_0^{2\pi} \left(\frac{dy}{ds}\right)^2 ds,$$

c'est-à-dire

$$(3)\qquad 2\pi = \pi \sum_{n=1}^{\infty} n^2 (a_n^2 + a_n'^2 + b_n^2 + b_n'^2).$$

» Des équations (2) et (3) on tire

$$(4)\qquad \begin{cases} 2(\pi - F) = \pi \sum_{n=1}^{\infty} \{ (n^2 - n)(a_n^2 + a_n'^2 + b_n^2 + b_n'^2) \\ \qquad\qquad + n[(a_n - b'_n)^2 + (a'_n + b_n)^2] \}. \end{cases}$$

» Tous les termes de la dernière somme étant essentiellement positifs, on voit que l'aire F de la courbe C ne peut pas surpasser l'aire π du cercle de rayon 1.

» En outre, l'égalité $F = \pi$ entraîne évidemment

$$a_1 = b'_1, \quad a'_1 = -b_1 \quad \text{et} \quad a_n = a'_n = b_n = b'_n = 0 \quad \text{pour} \quad n > 1.$$

» Par conséquent, si l'on suppose $F = \pi$, les équations (1) de la courbe C prennent la forme

$$x = a_0 + a_1 \cos s + a'_1 \sin s, \qquad y = b_0 - a'_1 \cos s + a_1 \sin s,$$

de sorte que la courbe C est un cercle.

» Donc, parmi toutes les courbes de même périmètre, le cercle, et le cercle seul, enferme l'aire maximum. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur des fonctions de deux variables analogues aux fonctions modulaires.* Note de M. **R. Alezais**, présentée par M. É. Picard.

« M. Picard, dans le second Volume des *Acta mathematica,* a fait connaître des fonctions de deux variables qui présentent la plus grande analogie avec les fonctions modulaires elliptiques. Partant de la relation

$$z^3 = t(t-1)(t-x)(t-y),$$

à laquelle appartiennent les trois intégrales de première espèce

$$W = \int_{t_0}^{t} \frac{dt}{z}, \quad \Omega = \int_{t_0}^{t} \frac{dt}{z^2}, \quad U = \int_{t_0}^{t} \frac{t\,dt}{z^2},$$

il a montré que, si l'on déduit de ces intégrales un système d'intégrales normales, les périodes de seconde espèce de ces intégrales ne dépendent que de deux paramètres u et v, ou, si l'on veut, de trois paramètres homogènes u, v, w; enfin, il a établi que x et y considérés comme fonctions de $\frac{u}{w}$ et de $\frac{v}{w}$ sont des fonctions uniformes qui se reproduisent quand on remplace u, v, w par certaines fonctions linéaires de ces quantités dont les coefficients sont des entiers complexes de la forme $a + b\lambda$, où

$$\lambda = \frac{-1 + i\sqrt{3}}{2}.$$

M. Picard a fait connaître (*Acta math.*, t. V, p. 181) les substitutious fondamentales de ce groupe de substitutions que j'appellerai le *groupe* S, il a montré qu'elles transforment en elle-même la forme $F = uu_1 + vw_1 + v_1 w$ (u_1, v_1, w_1 étant les quantités conjuguées de u, v, w), et que les fonctions x et y ne sont définies que pour les systèmes de valeurs de u, v, w qui rendent cette forme négative.

» Si l'analogie avec la fonction modulaire se poursuit, le groupe S ne doit être qu'un sous-groupe du groupe qui transforme F en elle-même. Sur les indications de M. Picard, je suis arrivé à établir qu'il en est ainsi; j'ai pris la courbe initiale sous la forme

$$z'^3 = (t' - \alpha)(t' - \beta)(t' - \gamma)(t' - \delta),$$

qui est reliée à la forme primitive par les relations

$$z = (\beta - \alpha)^{\frac{4}{3}} z', \qquad t = \alpha + (\beta - \alpha) t', \qquad \frac{\gamma - \alpha}{\beta - \alpha} = x, \qquad \frac{\delta - \alpha}{\beta - \alpha} = y,$$

et j'ai construit la surface de Riemann relative à cette courbe; $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ en sont les points critiques à distance finie. On obtient les substitutions S en faisant décrire aux points $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ les uns autour des autres des courbes fermées; on obtient un nouveau groupe contenant S comme sous-groupe et transformant F en elle-même, en échangeant entre eux les points $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. Un Tableau tel que

$$\begin{vmatrix} M_1 & P_1 & R_1 \\ M_2 & P_2 & R_2 \\ M_3 & P_3 & R_3 \end{vmatrix}$$

représentant la substitution

$$w' = M_1 w + P_1 v + R_1 u,$$
$$v' = M_2 w + P_2 v + R_2 u, \qquad u' = M_3 w + P_3 v + R_3 u,$$

on trouve que des trois substitutions

$$T_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda \end{vmatrix}, \qquad T_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \lambda^2 & 1 & \lambda \\ 1 & 0 & -\lambda \end{vmatrix}, \qquad \theta = \begin{vmatrix} 0 & \lambda^2 & 0 \\ \lambda^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{vmatrix},$$

la première échange β et γ; la deuxième, γ et δ; la troisième, δ et α. En combinant ces trois transformations, on peut, de la permutation $\alpha\beta\gamma\delta$, passer à une quelconque des autres; on peut donc considérer ces trois substitutions comme engendrant tout le groupe relatif à ces échanges. Je

l'appellerai le *groupe* T. En combinant ces trois substitutions, il est facile aussi de retrouver les substitutions fondamentales du groupe S.

» L'analogie avec la fonction modulaire se vérifie encore dans les points suivants. Le groupe S est un sous-groupe à congruences et, par suite, un sous-groupe invariant du groupe T. Toute substitution S est congrue à la substitution unité selon le module $1 - \lambda$.

» On peut donc décomposer le groupe T en classes de substitutions incongrues selon ce module. Le nombre des classes de nombres incongrus (mod. $1 - \lambda$) étant $3 = \text{norme}(1 - \lambda)$, il y a en tout 3^9 classes de substitutions incongrues entre elles (mod. $1 - \lambda$); mais vingt-quatre seulement appartiennent au groupe T; elles correspondent aux vingt-quatre permutations des quatre lettres $\alpha, \beta, \gamma, \delta$; on voit, en effet, que deux substitutions effectuant la même permutation sont congrues entre elles. D'autre part, si l'on cherche directement quelles sont celles de ces classes qui contiennent des substitutions transformant F en elle-même, on trouve qu'il en existe quarante-huit : les vingt-quatre du groupe T et celles qui s'en déduisent en changeant tous les signes. En définitive, *le groupe total des substitutions qui transforment* F *en elle-même admet comme sous-groupe invariant d'indice deux le groupe* T, *qui admet lui-même le groupe* S *comme sous-groupe invariant d'indice vingt-quatre.*

» Les substitutions du groupe T font subir à x et y des transformations linéaires; on peut trouver une fonction invariante au groupe T analogue à la fonction J elliptique : c'est la fonction

$$J_{y-1,y-x} J_{x,y} J_{1,y} J_{1,x},$$

où $J_{\lambda,\mu}$ est la fonction elliptique écrite sous forme homogène. Les substitutions T_1, T_2, Θ permutent ces quatre fonctions de la même manière qu'elles permutent les quatre lettres $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. »

OPTIQUE. — *Nouveau modèle d'oculaire à glace micrométrique* (1).
Note de M. L. Malassez.

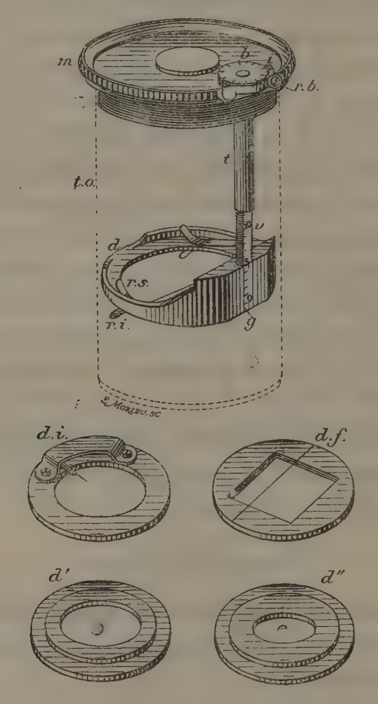
« Les oculaires à glace micrométrique dont on se sert habituellement en Microscopie présentent, à côté de réels avantages, un certain nombre d'inconvénients assez sérieux que j'ai cherché à faire disparaître. Dans

(1) Travail du laboratoire d'Histologie du Collège de France.

ce but, j'ai imaginé, essayé plusieurs nouveaux modèles divers ([1]). L'un d'eux, que j'ai déjà fait connaître, mais que j'ai encore perfectionné depuis, me paraît digne d'être plus spécialement recommandé.

» Il ne diffère des oculaires ordinaires de Huygens que par les particularités suivantes :

» A la face supérieure de la bonnette *m* se trouve un petit bouton aplati *b* faisant une légère saillie au dehors; en sorte qu'il est facile de le faire tourner avec le doigt,



soit dans un sens, soit dans l'autre, pendant qu'on regarde dans le microscope. A son pourtour est une graduation décimale et, à côté, un index fixe *i*, afin de pouvoir déterminer et retrouver très exactement telle ou telle position qui lui aurait été précédemment donnée. Un petit ressort *rb*, qui se place à volonté sur sa partie saillante, permet de le fixer solidement dans la position voulue.

([1]) J'ai indiqué, dans les *Archives d'Anatomie microscopique* (p. 429; 1900), les inconvénients des modèles courants d'oculaire à glace micrométrique, puis décrit et figuré quelques-uns de mes nouveaux modèles. Ils avaient été présentés à la Société de Biologie (Séance du 28 juillet 1900) et exposés à l'Exposition universelle à la Classe III : Enseignement supérieur, vitrine de notre laboratoire.

» Ce bouton est fixé sur une tige *t* qui traverse à frottement doux la bonnette et descend verticalement à l'intérieur de l'oculaire le long du tube *to*.

» Cette tige est creuse et munie à l'intérieur d'un pas de vis de 1^{mm}. Il y pénètre une vis *v* dont l'extrémité inférieure est fixée à la périphérie d'un diaphragme *d*, destiné à recevoir la glace micrométrique. Il résulte de ce dispositif que, si l'on tourne le bouton, le tube tourne de la même façon; mais la vis, ne pouvant suivre ce mouvement, s'enfonce dans le tube ou en sort plus ou moins, et le diaphragme qu'elle porte monte ou descend à l'intérieur de l'oculaire ([1]). Il suffit donc de tourner plus ou moins le bouton dans un sens ou dans l'autre pour mettre au point.

» La vis qui porte le diaphragme est aplatie d'un côté, et sur ce côté se trouve une échelle millimétrique *g*. Grâce à cette échelle et à la graduation du bouton, il est facile de déterminer et de retrouver très exactement la position de mise au point.

» La glace micrométrique se place à la face supérieure du diaphragme, sous deux petits ressorts *rs* en forme de valets.

» La face inférieure du diaphrame présente également deux ressorts qui permettent d'y placer des diaphragmes *d'*, *d''* ayant des ouvertures plus ou moins grandes, et d'obtenir ainsi des champs microscopiques plus ou moins étendus. On arriverait au même résultat avec un diaphragme iris placé à ce niveau.

» Ce nouveau modèle d'oculaire à glace micrométrique présente sur les modèles courants les avantages suivants. Dans la mise au point, les lentilles restant à la même distance l'une de l'autre, la combinaison optique de l'oculaire n'est pas modifiée. Cette mise au point s'obtient facilement. Elle peut être repérée et retrouvée très exactement, en sorte que l'évaluation des divisions micrométriques n'a besoin d'être faite qu'une première fois pour toutes et que plusieurs observateurs de vues très différentes peuvent se servir du même oculaire. Cette mise au point peut, de plus, être fixée, et de façon telle qu'on ne risque pas de la perdre.

» Cet oculaire ne fait au-dessus du tube du microscope pas plus de saillie qu'un oculaire ordinaire et ne gêne en rien la mise en place des appareils que l'on peut avoir à poser à ce niveau. Il est, d'autre part, très facile d'enlever la glace micrométrique et de la remettre en place; en sorte qu'il peut servir à tous les mêmes usages qu'un oculaire ordinaire; il a même sur eux cet avantage que l'on peut modifier à volonté l'ouverture diaphragmatique.

([1]) Dans un des appareils que j'ai fait construire, le diaphragme porte-glace est guidé dans ses mouvements de montée et de descente, non plus par les parois mêmes du tube oculaire, mais par deux petites tiges implantées à la face inférieure de la bonnette et passant à sa périphérie, de chaque côté de la vis. C'est plus précis de jeu, mais de construction un peu moins simple.

» Ce n'est pas tout : à la place de la glace micrométrique on peut mettre, non seulement d'autres glaces, des glaces quadrillées, mais encore de ces diaphragmes mobiles à index *d.i* ou à fil fixe *d.j*, ou à fil mobile que j'ai déjà fait connaître ([1]), lesquels permettent de transformer l'oculaire, soit en oculaire indicateur, soit en oculaire à fil. Ainsi transformé, il est aussi commode, sinon plus, que les oculaires spéciaux correspondants.

» J'ajouterai qu'il peut être construit sans grande difficulté, avec les modèles courants d'oculaire de Huygens. »

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'absorption specifique des rayons X par les sels métalliques*. Note de MM. **Alexandre Hébert** et **Georges Reynaud**, présentée par M. Armand Gautier.

« Dans la dernière séance de l'Académie, M. Louis Benoist a présenté une Note sur les lois de transparence de la matière pour les rayons X. Sur plusieurs points il arrive, dans son étude, à des conclusions que nous avions déjà formulées, plus ou moins directement, dans un Mémoire publié antérieurement au *Bulletin de la Société Chimique* ([2]), Mémoire que nous croyons devoir rappeler ici pour réserver notre priorité.

» Pour faire les comparaisons des différents sels métalliques au point de vue de leur absorption spécifique pour les rayons X, nous avons imaginé un appareil analogue au colorimètre de Duboscq modifié, dans lequel les cuves, terminées par deux disques de carton recouvert de gutta perméables aux rayons X, recevaient directement les radiations d'un tube de Crookes. La description complète de l'appareil se trouve dans le Mémoire précité.

» Un grand nombre de solutions salines moléculaires-grammes par litre ont été examinées avec cet instrument; ces solutions étaient comparées à une même hauteur d'eau de $41^{mm},5$; la différence entre les deux lectures correspondait à l'absorption par le corps dissous.

» Parmi les sels que nous avons ainsi observés, nous noterons les chlorures, bromures, iodures, sulfates, des métaux suivants (en tant que sels solubles) :

Ammonium.	Cuivre.	Potassium.
Baryum.	Lithium.	Sodium.
Cadmium.	Magnésium.	Strontium.
Calcium.	Manganèse.	Zinc.
Cobalt.	Nickel.	

([1]) *Archives d'Anatomie microscopique*, p. 439 et suiv., et p. 452; 1900.
([2]) 3e série, t. XXI, p. 392 et 394; 1899.

» Nous donnons notamment ci-dessous les chiffres obtenus par notre méthode pour la série des nitrates :

Nom des métaux.	Poids atomique.	Absorption spécifique relative.	Nom des métaux.	Poids atomique.	Absorption spécifique relative.
Lithium........	7	4,3	Nickel	59	33,6
Ammonium	18	11,7	Cobalt.........	59	31,2
Sodium........	23	12,7	Cuivre..........	63	32,9
Magnésium.....	24	11,2	Zinc...........	65	33,3
Potassium......	39	18,5	Strontium......	87	35,6
Calcium.......	40	20,7	Cadmium	112	35,6
Manganèse.....	55	29,4	Baryum........	137	38,0

» On voit que, d'une façon générale, l'absorption des rayons X par les nitrates est d'autant plus forte que le poids atomique du métal combiné est plus élevé. On remarque la même marche pour les chlorures. Les bromures, les iodures et les sulfates ne permettent pas, dans les conditions dans lesquelles nous observions, de déduire des conclusions aussi nettes; l'influence du radical électro-négatif est, en effet, très grande quand ce radical possède un poids moléculaire élevé, ce qui est le cas pour ces genres de sels.

» En considérant les chiffres relatifs aux autres acides dont il n'existe qu'un très petit nombre de sels solubles, on constate que l'absorption s'accroît avec le poids atomique du métal.

» On peut du reste facilement construire la courbe de l'absorption spécifique en fonction des poids atomiques au moyen des chiffres que nous avons donnés; cette courbe se rapproche sensiblement d'une hyperbole équilatère.

» Si, maintenant, on compare l'absorption spécifique des divers acides combinés avec un même métal, on remarque aussi que l'absorption semble croître avec le poids moléculaire des acides, au moins d'une façon approchée.

» Nous avons pu ainsi confirmer, avec plus de certitude et de généralité qu'on ne l'avait fait jusqu'ici, ce fait que le pouvoir absorbant des corps pour les rayons X croît avec le poids moléculaire.

» Dans un composé, c'est l'élément dont le poids atomique est le plus élevé qui imprime surtout au composé ses propriétés absorbantes, cet élément pouvant être, d'ailleurs, électro-positif ou électro-négatif. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrocinchonine.* Note de MM. E. **Jungfleisch** et E. **Léger**.

« En oxydant à froid la cinchonine par le permanganate de potassium, MM. Caventou et Willm ont découvert l'hydrocinchonine; ils ont pensé que celle-ci préexiste dans la cinchonine et résiste à l'oxydation (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 284; 1869). Plus tard, M. Skraup a admis cette préexistence, tandis que M. Hesse et MM. Forst et Bœhringer ont attribué la formation de l'hydrocinchonine à la réaction destructrice de la cinchonine. Que l'hydrocinchonine soit un produit naturel ou artificiel, on l'a toujours considérée comme rare.

» Dans l'action de l'acide sulfurique aqueux sur la cinchonine, nous avons obtenu, avec d'autres alcalis, une base présentant des analogies en même temps que des différences avec l'hydrocinchonine, dont la description était, il est vrai, restée assez incomplète. Nous l'avons décrite sous le nom de *cinchonifine* et envisagée comme un isomère de la cinchonine. Si les chiffres d'analyse concordaient mieux avec l'hydrocinchonine, nous tenions compte de la faiblesse des différences à apprécier dans des combustions dont les difficultés spéciales sont bien connues. Nous avons indiqué, il y a longtemps déjà (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 944), les raisons qui nous ont portés à différencier ces deux bases; au premier rang était citée la contradiction entre la rareté de l'hydrocinchonine dans la cinchonine et l'abondance de la cinchonifine fournie par des cinchonines présentant les propriétés assignées à la cinchonine pure; or la nature oxydante de notre réaction ne permettait pas de lui attribuer la formation d'un dérivé d'hydrogénation.

» M. Pum ayant annoncé plus récemment que la cinchonine contient plus d'hydrocinchonine qu'on ne l'avait admis jusqu'alors, l'argument précédent perdait sa valeur. Nous avons cru dès lors devoir comparer la cinchonifine avec l'hydrocinchonine obtenue en oxydant la cinchonine. De la comparaison faite, nous rapporterons ici les points décisifs.

» Les apparences des deux bases sont semblables. Les points de fusion sont identiques pour les deux corps purs : 278° (corr.).

» Le pouvoir rotatoire de l'hydrocinchonine a été indiqué seulement comme plus faible que celui de la cinchonine dans le rapport de + 10°,55 à + 11°,48, pour des conditions identiques, non spécifiées. Nous rapprocherons les chiffres qu'il nous a

fournis de ceux donnés par la cinchonifine dans des conditions identiques. En dissolution dans l'alcool absolu ($p = 0^{gr},625$, $v = 100$, $t = 17°$), $\alpha_D = +198°,6$ pour l'hydrocinchonine, et $\alpha_D = +199°,5$ pour la cinchonifine. En dissolution dans l'eau contenant $2SO^4H^2$ par molécule de base ($p = 1$, $v = 100$, $t = 17°$), $\alpha_D = +226°,2$ pour l'hydrocinchonine, et $\alpha_D = +225°,2$ pour la cinchonifine. En dissolution dans l'eau contenant $4HCl$ par molécule de base ($p = 1$, $v = 100$, $t = 17°$), $\alpha_D = +227°,7$ pour l'hydrocinchonine, et $\alpha_D = +226°,1$ pour la cinchonifine. Les écarts sont du même ordre de grandeur que ceux qui correspondent à une division du vernier du polarimètre. Il y a donc identité.

» La première propriété chimique signalée par l'hydrocinchonine a été son inoxydabilité par le permanganate. Or, nous avons observé que la cinchonifine réduit ce sel dès la température ordinaire. En réalité, l'hydrocinchonine réduit moins activement le permanganate que la cinchonine ou ses isomères; elle le réduit toujours cependant, des écarts de température faibles modifiant beaucoup son activité; la réduction ne devient lente que dans le voisinage de 0°, sans cesser, même alors, d'être manifeste. Les deux bases se conduisent pareillement dans des conditions identiques.

» Une différence importante porte sur les sulfates basiques. MM. Caventou et Willm ont attribué $3H^2O$ de cristallisation au sulfate d'hydrocinchonine. Plus tard, M. Skraup a indiqué une teneur de $12H^2O$, mais avec un point de doute. MM. Forst et Bœhringer enfin ont contesté l'existence du sel à $3H^2O$ pour n'admettre que celle du sulfate à $12H^2O$, celui-ci se formant indifféremment dans l'eau et dans l'alcool. D'autre part, nous avons décrit le sulfate de cinchonifine à $2H^2O$, cristallisé sous une forme qui ne répond pas aux descriptions des sels précédents. Nous avons donc cherché à obtenir ce sulfate de cinchonifine en cristaux d'hydratations variées; suivant la température à laquelle il se dépose, le sel cristallise dans l'eau sous deux formes au moins. En liqueur concentrée, la cristallisation commençant à chaud, il se sépare de longues aiguilles prismatiques à $2H^2O$; c'est le sel que nous avons décrit. En liqueur plus étendue, la cristallisation commençant dans une dissolution refroidie, il se dépose des cristaux plus volumineux que les peécédents et contenant beaucoup plus d'eau de cristallisation. En liqueur froide, les premiers cristaux se transforment peu à peu dans les seconds.

» Le sulfate le plus hydraté, en cristaux limpides, essuyés à leur surface au sortir de l'eau mère, non effleuris, par conséquent, subit à 100°-110° des pertes d'eau qui n'ont jamais dépassé de beaucoup 22 pour 100; cela correspond tout au plus à $11H^2O$ (théorie pour la cinchonine 22,40, pour l'hydrocinchonine 22,30). Un sel à $12H^2O$ perdrait 23,84 pour 100. Malgré ces écarts des résultats analytiques, portant sur un corps exceptionnellement hygroscopique, l'identité de ce sulfate de cinchonifine avec le sulfate d'hydrocinchonine ne nous semble pas douteuse : les deux sels ont la même solubilité à 12°-13° (1 partie dans 30 parties d'eau); secs, ils fondent à 194°,8 et 195°; les cristaux de sulfate de cinchonifine à $11H^2O$, examinés et mesurés par M. Wyrouboff,

ont été trouvés de même forme que ceux du sulfate d'hydrocinchonine décrits antérieurement, sans mesures d'angles, par MM. Forst et Bœhringer; ils présentent le pouvoir rotatoire à l'état solide.

» Au surplus, ayant préparé le chlorozincate d'hydrocinchonine, nous l'avons trouvé identique au chlorozincate de cinchonifine. M. Wyrouboff, qui a antérieurement étudié ce dernier, a eu l'obligeance de comparer les deux chlorozincates; il a trouvé leurs formes cristallines identiques.

» En résumé, la comparaison effectuée établit l'identité des deux bases. Les différences relevées d'abord ont disparu par une étude plus approfondie de l'hydrocinchonine.

» Il résulte de là que, pour se procurer l'hydrocinchonine, il suffit d'appliquer à la cinchonine le traitement que nous avons indiqué antérieurement. Il nous a conduits à reconnaître dans toutes les cinchonines des proportions fort élevées d'hydrocinchonine; celle-ci n'est pas sans modifier notablement les propriétés de la cinchonine elle-même. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la diphénylcarbodiazine*. Note de M. P. Cazeneuve, présentée par M. Armand Gautier.

« J'ai montré précédemment la transformation de l'urée de la phénylhydrazine (diphénylcarbazide) en diphénylcarbazone sous l'influence du sodium, ou bien du toluène, ou sous l'influence de la soude alcoolique [1].

$$C^6H^5HAz - AzH - CO - AzH - AzH - C^6H^5$$

devient

$$C^6H^5HAz - AzNa - CO - Az = Az - C^6H^5,$$

dérivé sodique que l'on décompose par un acide.

» Dans cette réaction, l'hydrogène dégagé donne de la diphénylsemicarbazide et de l'aniline, aux dépens d'une autre molécule d'urée.

» J'ai reconnu que la diphénylcarbazone elle-même peut perdre encore deux atomes d'hydrogène sous une influence oxydante très simple pour donner la diphénylcarbodiazine, encore inconnue. E. Fischer n'a décrit que la sulfocarbodiazine $C^6H^5Az = Az - CS - Az = AzC^6H^5$.

» Pour préparer la diphénylcarbodiazine j'ai eu recours très avantageusement à l'action de l'acétate d'argent sur l'urée de la phénylhydrazine ou sur la diphénylcarbazone.

---

(1) Voir *Comptes rendus*, 1900.

» On dissout dans 250^{cc} d'alcool à 93°, à chaud, 6^{gr} d'urée de la phénylhydrazine, qu'on verse peu à peu dans une solution aqueuse bouillante de 16^{gr} d'acétate d'argent. Ces proportions correspondent à 1 molécule de diphénylcarbazide ou urée pour 4 molécules de sel argentique. Il est bon de dissoudre l'acétate d'argent dans 2^{lit} d'eau distillée environ. Il se dépose aussitôt de l'argent métallique. Après quelques minutes d'ébullition, on filtre et l'on évapore à siccité au bain-marie le liquide à peine jaunâtre. On reprend par l'alcool méthylique qu'on additionne d'éther. La diphénylcarbodiazine se précipite aussitôt cristallisée et incolore. Elle se forme d'après l'équation

$$C^6H^5HAz - AzH - CO - AzH - AzH - C^6H^5 + 4C^2H^3AgO^2$$
$$= C^6H^5Az = Az - CO - Az = Az - C^6H^5 + 4Ag + 4C^2H^4O^2.$$

» Cette diphénylcarbodiazine est soluble dans l'eau bouillante, d'où elle cristallise par refroidissement. Elle se dissout dans les alcools méthylique et éthylique, qui l'abandonnent sous forme de paillettes aciculées brillantes. Précipitée par l'éther de ses solutions alcooliques, elle constitue un amas de petites aiguilles blanches enchevêtrées.

» La diphénylcarbodiazine ne fond pas. Sorte de tétrazoïque de la série grasse et de la série aromatique, elle se décompose par la chaleur avec vivacité comme les diazoïques, et cela au-dessous de 100°. L'azote dosé par le procédé Kjedhal a donné 23,64 pour 100; la théorie exige 23,53. Sa solution alcoolique n'a aucune action sur les sels métalliques, cuivre et mercure, caractère distinctif du corps originaire, la diphénylcarbazide. Mais, bouillie avec la potasse ou la soude alcoolique, elle prend une belle teinte orangée et passe à l'état de diphénylcarbazone, potassique ou sodique, suivant l'équation

$$C^6H^5Az = Az.CO.Az = Az.C^6H^5 + KOH$$
$$= C^6H^5AzH.AzK.CO.Az = Az.C^6H^5 + O.$$

» L'oxygène qui paraît dans cette équation donne, en réalité, avec l'alcool, soit méthylique, soit éthylique, du formiate ou de l'acétate potassique ou sodique.

» Les acides de la série grasse se combinent facilement avec la diphénylcarbodiazine. Les acides formique, acétique, propionique dissolvent à froid la diphénylcarbodiazine, puis la solution se prend rapidement en masse avec formation d'une combinaison équimoléculaire, explicable par la pentavalence d'un des azotes terminaux de la chaîne. L'acide formique donne ainsi

$$C^6H^5Az = Az.CO.Az = \underset{\displaystyle \overset{|}{C^6H^5}}{Az} \begin{matrix} \diagup O.CHO \\ \diagdown H \end{matrix}.$$

» Ces combinaisons rappellent celles de la diphénylcarbazide elle-

même, que j'ai précédemment décrites ([1]). Elles se dissocient par la chaleur.

» Le brome attaque directement la dyphénylcarbodiazine avec élévation de température. On chasse l'excès de brome par évaporation au bain-marie; on reprend par l'alcool tiède qu'on additionne d'éther; de petits cristaux à peine colorés en jaune se précipitent. Les chiffres d'analyse concordent avec un dérivé dibromé de la formule, sans aucun doute,

$$CO\begin{cases}AzBr.AzBr.C^6H^5\\ Az=Az.C^6H^5\end{cases},$$

corps qui, sous l'influence de la potasse alcoolique à l'ébullition, donne facilement de la diphénylcarbazone et du bromure de potassium.

» Ce dérivé dibromé ne fond pas sans décomposition. Vers 60° il noircit. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouvel alcool dérivé du limonène.* Note de M. P. Genvresse.

« Nous avons montré (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 918) que, dans l'action du peroxyde d'azote sur le pinène, il se forme un nouvel alcool terpénique, le pinénol. En indiquant pour ce corps une formule de constitution possible (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XX, p. 394), nous avons ajouté que le limonène, traité de la même manière, donne un alcool doué de propriétés différentes. Nous l'avons appelé *limonénol*.

» *Limonénol* $C^{10}H^{16}O$. — Ce corps est encore plus difficile à préparer que son isomère, l'action du peroxyde d'azote sur le limonène étant beaucoup plus énergique que sur le pinène.

» Pour préparer le limonénol, nous plaçons 200gr de limonène dans une fiole à fond plat, entourée d'un mélange de glace et de sel, et nous y faisons arriver le produit de la décomposition de 50gr de nitrate de plomb bien desséché.

» Dans ces conditions, beaucoup de limonène reste inaltéré. Nous opérons ensuite, comme nous l'avons fait dans la préparation du phénol, en entraînant le produit de la réaction additionné d'une solution concentrée de carbonate de sodium, jusqu'à réaction alcaline, par un courant de vapeur d'eau; le limonène passe d'abord, et ensuite l'alcool souillé de produits azotés. Le rendement en produit brut est d'environ 4 pour 100.

» Pour purifier ce corps, nous avons mis à profit une propriété curieuse de la solution concentrée de salicylate de sodium, propriété découverte par M. Duyk. Une telle

---

([1]) *Comptes rendus*, 11 février 1901.

solution dissout les alcools terpéniques et nullement les terpènes. Nous avons donc traité le produit brut précédent par une solution concentrée de salicylate de sodium, décanté la solution de l'alcool ainsi obtenue, et traité cette dernière par un courant de vapeur d'eau. L'alcool a été entraîné, séché sur du chlorure de calcium et distillé sous pression réduite.

» Le *limonénol* est un liquide incolore, d'une odeur agréable, ne rappelant nullement celle du limonène, différant également de celle du pinénol; il bout à 135°, sous une pression de 15^{mm}, sans décomposition sensible; il dévie à droite le plan de polarisation, sa déviation pour la raie D est $\alpha_D = +19°, 21'$ à la température de 17°; le limonène dont nous sommes partis est également dextrogyre; chez lui $\alpha_D = +43°, 52$ à la température de 11°.

« La densité du limonénol est, à 18°, de 0,9669; son indice de réfraction $n_D = 1,497$.

» Ce corps possède dans sa molécule deux doubles liaisons. En effet, si avec les nombres précédents nous calculons sa réfraction moléculaire, nous trouvons le nombre 45,99 et sa réfraction moléculaire théorique, d'après les nombres donnés par M. Brühl, en admettant l'existence de deux doubles liaisons, est 46,5.

» D'un autre côté, si l'on dissout le corps précédent dans le chloroforme ou dans le benzène, et si l'on y ajoute ensuite du brome goutte à goutte jusqu'à ce que la coloration de ce dernier persiste dans la solution, on constate qu'il n'y a point de dégagement d'acide bromhydrique et que le poids de brome ainsi ajouté est sensiblement le même que celui qui serait calculé dans l'hypothèse de deux doubles liaisons.

» Le limonénol est un alcool secondaire, de même que le pinénol; en effet, traité par le mélange chromique, il donne une cétone, la limonènone.

» *Limonénone* $C^{10}H^{14}O$. — Pour préparer ce corps, nous avons employé la méthode ordinaire et nous avons ensuite entraîné le produit de la réaction par l'eau. La limonénone est un liquide incolore, d'odeur agréable. Comme l'alcool qui lui a donné naissance, elle dévie à droite le plan de polarisation : $\alpha_D = +16°, 4'$ à la température de 20°; à la même température, sa densité est 0,9606 et son indice de réfraction pour la raie D est $n_D = 1,487$.

» Ici encore nous trouvons deux doubles liaisons; en effet, la réfraction moléculaire du corps précédent est 44,858, et si on la calcule d'après les nombres de M. Brühl, on trouve 45,16. Dans l'oxydation par l'acide chromique les deux doubles liaisons du limonène ont encore été respectées.

» Le corps précédent est bien une cétone; en effet, traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine, il se transforme en oxime.

» *Limonénoxime* $C^{10}H^{14}AzOH$. — Nous avons obtenu ce corps en suivant la marche que M. Wallach a employée pour transformer la carvone en carvoxime, c'est-à-dire en traitant la cétone précédente dissoute dans l'alcool par deux solutions chaudes, l'une de chlorhydrate d'hydroxylamine, l'autre de potasse. Après refroidissement, le tout est versé dans l'eau froide; une huile ne tarde pas à se séparer, on l'entraîne par un courant de vapeur d'eau et elle cristallise.

» La limonénoxime fond à 85°,5; mais si après l'avoir laissée se solidifier on fond

de nouveau ce corps, on voit que le point de fusion s'est abaissé à 72°, température qui est celle de fusion de la carvoxime active.

» Les expériences qui suivent ont eu pour but d'identifier le corps précédent avec la carvoxime en même temps que de faire son étude.

» Nous avons trouvé pour son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -39°48'$ à la température de 20°. M. Wallach a trouvé pour la carvoxime gauche $\alpha_D = -39°34'$.

» Comme la carvoxime active, la cétoxime précédente se combine avec le chlorure de benzoïle dans les mêmes conditions; le produit obtenu est le même dans les trois cas et a même point de fusion, 95°, et mêmes propriétés.

» Il en est de même pour la combinaison avec l'isocyanate de phényle; ici encore le point de fusion sera de 133°.

» Il y a donc identité de la cétoxime précédente avec la carvoxime; seul le point de fusion diffère, et encore seulement quand il n'y a pas eu de fusion préalable.

» La limonénoxime se forme également, mais en petite quantité, dans l'action du peroxyde d'azote sur le limonène. Nous avions du reste obtenu une réaction analogue en traitant le pinène dans les mêmes conditions.

» La formule de constitution du limonénol se déduit aisément de celle du limonène et de la carvoxime. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation de l'acide diméthylacrylique en acide diméthylpyruvique.* Note de MM. **L. Bouveault** et **A. Wahl**, présentée par M. A. Haller.

« Dans une précédente Note, nous avons montré que le nitrodiméthylacrylate d'éthyle α est réduit, au moyen de l'amalgame d'aluminium, en l'amine correspondante, l'α-aminodiméthylacrylate d'éthyle

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} C = \underset{\substack{| \\ AzH^2}}{C} - CO^2C^2H^5.$$

» Ce composé, qui jouit de propriétés alcalines très nettes, se dissout sans altération dans les acides étendus et froids; mais vient-on à chauffer à 100° sa solution chlorhydrique, elle laisse surnager une couche huileuse : par refroidissement la couche aqueuse abandonne des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. La décomposition se fait intégralement suivant l'équation

$$C^7H^{13}AzO^2 + HCl + H^2O = AzH^4Cl + C^7H^{12}O^3.$$

» Le nouveau composé est obtenu par distillation dans le vide de

l'huile surnageant après lavage à l'eau. Il bout à 65°-69°, sous 15mm, possède une odeur éthérée assez agréable ; sa densité $D_0^0 = 1,031$. L'analyse nous a fait voir que ce composé possède bien, en effet, la formule que lui attribue l'équation précédente.

» Le troisième atome d'oxygène de ce corps s'y rencontre sous forme de carbonyle, car il se combine aisément à l'hydroxylamine et à la semi-carbazide.

» Son *oxime*, qui prend naissance à froid, forme de magnifiques aiguilles incolores fondant à 55°. Elle est très soluble dans tous les dissolvants neutres, sauf l'eau et la ligroïne.

» La *semi-carbazone* s'obtient sans difficulté par le mélange avec une solution hydroalcoolique d'acétate de semi-carbazide. Elle se dépose d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole, sous forme de prismes incolores fondant à 95°-96°.

» Étant donné que cet éther dérive du diméthylacrylate d'éthyle par une suite de réactions très simples qui toutes se font à température peu élevée, étant donné aussi qu'il contient un carbonyle acétonique, il ne peut être constitué que par le *diméthylpyruvate d'éthyle*

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} CH - CO - COOC^2H^5.$$

» L'hydratation a dû donner de l'ammoniaque et le composé intermédiaire

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} C = \underset{\underset{OH}{|}}{C} - COOC^2H^5,$$

qui s'est transformé aussitôt, comme l'alcool vinylique, en aldéhyde

$$CH^2 = CHOH = CH^3 - CHO.$$

» Le dédoublement de l'amino-diméthylacrylate d'éthyle est à rapprocher de celui du β-aminocétonate d'éthyle, qui fournit de l'éther acétylacétique.

» Les homologues de l'acide pyruvique dans la série grasse sont pour ainsi dire circonscrits ; il nous a donc semblé utile d'étudier celui que nous avons entre les mains.

» On obtient l'*acide diméthylpyruvique* en chauffant l'éther précédent avec de l'eau en tube scellé à 140°-150° pendant quelques heures. Le contenu des tubes, qui est devenu homogène et qui ne s'est même pas coloré, est distillé sur pression réduite. Il passe d'abord de l'alcool, puis de l'eau entraînant quelques gouttes d'éther inaltéré, et

enfin l'acide lui-même qui bout à 65°-67° sur 10^{mm}. C'est un liquide incolore qui cristallise aussitôt dans le récipient jusqu'à la dernière goutte. Cet acide fond à 31°; il est très soluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction très acide, très soluble également dans l'alcool et dans l'éther.

» Cet acide n'a jamais jusqu'ici été préparé à l'état de pureté. Moritz (*Chem. Soc.*, p. 13; 1880) l'a obtenu mélangé à de l'acide isobutyrique à la suite de la réaction du chlorure d'isobutyrile sur le cyanure d'argent. K. Brunner (*Monatschrift*, t. XV, p. 761) a préparé un sel d'argent et un phénylhydrazone fondant avec décomposition à 129°. L. Kohn (*Monat.*, t. XIX, p. 522), en oxydant par le permanganate un produit de condensation de l'aldéhyde isobutylique, a obtenu un acide qu'il suppose être l'acide diméthylpyruvique et qu'il a caractérisé par son *oxime* fondant à 102° et sa *phénylhydrazone* fondant à 137°.

» Il nous semble peu probable que l'acide de Kohn soit identique au nôtre, car l'*oxime* que nous avons préparée forme, après cristallisation dans l'éther, de belles paillettes blanches qui fondent à 163°-165° avec dégagement gazeux.

» La *phénylhydrazone* s'obtient en ajoutant une solution acétique de phénylhydrazine à la solution aqueuse de l'acide; elle se précipite immédiatement sous forme d'un magma cristallin jaune clair : l'alcool l'abandonne en longues aiguilles d'un jaune de soufre, fondant sans décomposition à 156°-157°.

» Les expériences que nous venons d'exposer tendent à faire croire que l'éther et l'acide que nous avons obtenus sont bien l'éther et l'acide diméthylpyruviques, mais elles n'en donnent pas la preuve absolue.

» En présence des divergences constatées par nous entre les constantes physiques de nos composés et celles des dérivés correspondants de l'acide diméthylpyruvique obtenus par nos devanciers, nous avons cherché à démontrer d'une manière évidente la constitution de notre acide en le dédoublant en acide carbonique et aldéhyde isobutyrique. Une tentative opérée avec l'aniline au moyen du procédé qui a donné d'excellents résultats avec les acides glyoxyliques de la série aromatique a échoué complètement. Nous espérons être plus heureux prochainement. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des acides monohalogénés de la série grasse sur la pyridine et la quinoléine.* Note de MM. **L.-J. Simon** et **L. Dubreuil**, présentée par M. Haller.

« I. On doit à Martin Krüger un important travail relatif à l'action de l'acide monochloracétique et de son éther éthylique sur la pyridine et ses

homologues (*J. f. prakt. Ch.*, t. XLIII, p. 271 et 364, et t. XLIV, p. 130; 1891). En outre, von Gerichten et Rhoussopoulos ont brièvement décrit l'action des mêmes agents sur la quinoléine (*D. ch. G.*, t. XV, p. 1251, 2006; 1882).

» Ces recherches ont conduit à des bétaïnes pyridiques et quinoléiques par l'intermédiaire des chlorhydrates neutre et basique.

» Nous avons repris ces recherches et nous les avons étendues à d'autres acides halogénés, en particulier aux acides monobromés.

» D'une manière générale, le cours de la réaction dépend des proportions relatives de l'acide et de la base. Si celle-ci est en excès, et, pour préciser, si l'on emploie deux molécules de base pour une d'acide, la réaction conduit au chlorhydrate basique, et cela presque quantitativement d'après l'équation

$$2(R - CHBr - CO^2H) + 3R'Az + H^2O$$
$$= \begin{bmatrix} R - CH - CO \\ \quad\quad | \quad\quad\;\; | \\ R' - Az - O \end{bmatrix}^2 HBr.H^2O + R'Az.HBr.$$

» Si la proportion de base tertiaire diminue, si, par exemple, on emploie des proportions équimoléculaires de base et d'acide, la quantité de bromhydrate basique diminue en même temps qu'apparaît d'une façon prépondérante le bromhydrate neutre dont les constantes de solubilité sont toutes différentes.

» II. Soit comme exemple de préparation le cas de l'acide bromacétique et de la pyridine. Si l'on dissout dans un tube à essai quelques cristaux d'acide bromacétique dans la pyridine, la dissolution s'échauffe, jaunit, puis brusquement la réaction devient très vive et il se produit des vapeurs bromées. Il peut même y avoir projection de matière. On modère la réaction en opérant en solution alcoolique.

» On dissout l'acide (25^{gr}) dans l'alcool (60^{gr}) et l'on verse la pyridine (28^{gr}) : la masse s'échauffe légèrement. On continue à chauffer d'abord au bain-marie, puis à feu nu en agitant. Au bout de quelque temps, il se forme sur les parois du ballon une traînée de cristaux blancs qui envahissent rapidement toute la masse du liquide. En reprenant dans le ballon même par l'alcool (200^{gr}), on dissout le tout à l'ébullition, et par refroidissement se déposent de jolis cristaux blancs aciculaires directement purs pour l'analyse.

» La réaction peut se produire à froid tout aussi bien, mais alors elle demande un temps plus considérable.

» D'après le dosage de l'eau et des éléments : carbone, hydrogène, azote et brome,

la composition de ce corps est celle du bromhydrate basique de pyridine bétaïne.

$$(C^7H^7AzO^2)^2HBr.H^2O \quad \text{ou} \quad \left[\begin{array}{l} \quad\; CH^2 - CO \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ C^5H^5Az \; - O \end{array}\right]^2 HBr.H^2O.$$

» La quinoléine se comporte de même, quoique moins vivement, et fournit également un produit bien cristallisé, blanc quand il est pur, et qui, d'après les analyses, a la composition d'un bromhydrate basique de quinoléine bétaïne

$$(C^{11}H^9AzO^2)^2HBr.H^2O.$$

» Les dérivés chlorés correspondants

$$(C^7H^7AzO^2)^2HCl.H^2O \quad \text{et} \quad (C^{11}H^9AzO^2)^2HCl.H^2O$$

ont été également préparés de la même manière à chaud et à froid et analysés complètement.

» III. Les choses se passent à peu près de même avec les acides α-bromopropionique et α-bromobutyrique; mais l'énergie de la réaction diminue notablement à mesure qu'on s'élève dans la série. On a isolé, par exemple, avec la pyridine les bromhydrates basiques des bétaïnes correspondantes aux formules

$$\begin{array}{l} CH^3 \; - CH - CO \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\; | \\ C^5H^5 - Az \; - O, \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 - CH^2 \; - CH - CO \\ \qquad\qquad\qquad | \qquad\; | \\ \qquad\quad C^5H^5 - Az \; - O. \end{array}$$

» Ces bétaïnes sont, comme on le voit, des isomères de la picoline bétaïne de Krüger et de son homologue supérieur.

» Il est bon de faire remarquer que, dans un travail déjà ancien de Duvilliers relatif à l'action de la triéthylamine sur les acides et les éthers α-bromopropionique et α-bromobutyrique, ce savant était arrivé à la conclusion que « la triéthylamine agissant sur les éthers monochlorés et mo-
» nobromés ne fournit facilement une bétaïne qu'avec l'éther monochlo-
» racétique; avec l'éther bromopropionique, il ne se forme qu'une trace
» de bétaïne et avec l'éther bromobutyrique il ne s'en forme pas trace ».

» IV. Enfin, l'acide monobromosuccinique soumis à l'action de la pyridine et de la quinoléine se comporte tout autrement.

» Les produits obtenus ne renferment plus de brome. Il se forme alors, par départ d'acide bromhydrique, l'acide non saturé correspondant, ou plutôt ses sels.

» Avec la quinoléine, par exemple, on obtient un sel bien cristallisé

dont la composition est celle du fumarate monoquinoléique. Traité par l'azotate d'argent, on obtient un sel blanc insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique, dont les caractères analytiques sont ceux du fumarate d'argent. L'un de nous (Dubreuil) se réserve de poursuivre ultérieurement ces recherches sans sortir du domaine des bases pyridiques et quinoléiques. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides pyrogallolsulfoniques*. Note de M. MARCEL DELAGE, présentée par M. A. Ditte.

« Dans une précédente Communication [1], j'ai indiqué la préparation de l'acide pyrogallolmonosulfonique. L'acide pyrogalloldisulfonique s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur le pyrogallol.

» *Préparation de l'acide pyrogalloldisulfonique.* — 25^{gr} de pyrogallol bien pur et exempt de matières empyreumatiques sont broyés dans une capsule avec 15^{cc} d'acide sulfurique ordinaire ($d = 1,84$). La masse jaunâtre est placée au bain-marie. Comme pour la préparation de l'acide monosulfonique, mais quelques instants avant la prise en masse, on retire la capsule du feu et l'on mélange au liquide, en remuant constamment, 30^{gr} d'acide pyrosulfurique cristallisé. Le produit s'échauffe beaucoup et se prend au bout de quelques minutes en une masse dure, d'un blanc grisâtre. Celle-ci est reprise par un peu d'eau et abandonnée dans le vide sec; les premiers cristaux se font attendre fort longtemps, mais quand on ajoute un cristal au liquide parvenu à la concentration voulue, on obtient facilement l'acide cristallisé sous forme de prismes allongés, transparents, à peine violacés, et assez volumineux. On fait écouler l'eau mère chargée d'acide sulfurique et, pour débarrasser les cristaux ainsi obtenus de la petite quantité d'acide sulfurique qu'ils contiennent encore, le procédé le plus commode consiste à abandonner à l'air libre le cristallisoir incliné. L'humidité absorbée s'écoule en entraînant l'acide sulfurique en excès; il est à peine besoin de faire recristalliser une seconde fois.

» Il est à remarquer qu'à mesure qu'on les débarrasse de l'acide sulfurique, les cristaux tendent à devenir plus petits et à prendre la forme d'aiguilles feutrées. Pur, l'acide est encore assez fortement hygroscopique et très soluble dans l'eau. Les cristaux séparés récemment de l'eau mère et ressuyés quelques heures entre des feuilles de papier buvard contiennent 4 molécules d'eau de cristallisation qui n'a pu être dosée directement, car le produit noircit et se décompose à l'étuve, même à 60°. Les cristaux abandonnés sous une cloche, sur de l'acide sulfurique concentré, s'effleurissent en donnant une poudre blanche, mais ils ne perdent pas ainsi toute leur eau : au bout d'un mois, la teneur en soufre, 20,2, correspondait encore à un acide à $2H^2O$.

---

(1) *Comptes rendus*, 20 août 1900.

» La teneur en soufre de l'acide pyrogalloldisulfonique correspond à la formule

$$C^6H\begin{cases}-OH\\-OH\\-OH\\-SO^3H\\-SO^3H\end{cases}+4H^2O,$$

ce qui, rapproché des analyses de ses sels, établit sa composition.

» *Sel de baryum.* — La masse dure, préparée comme il est dit plus haut, est reprise par l'eau et saturée à froid par CO^3Ba jusqu'à cessation de l'effervescence, puis le liquide, séparé rapidement à la trompe du sulfate de baryte et du carbonate en excès, est évaporé dans le vide. Toutes ces opérations doivent se faire aussi rapidement que possible, car le liquide en présence du carbonate en excès se colore rapidement à l'air en jaune, puis en bleu. Lorsque la liqueur est assez concentrée et bien avant qu'elle soit devenue sirupeuse, il se sépare une poudre cristalline, lourde, sableuse, colorée en jaune clair. Par une nouvelle concentration ou par refroidissement on fait cristalliser une nouvelle quantité de sel barytique; ce sel déjà très pur peut être soumis à une nouvelle cristallisation dans l'eau. Si celle-ci a lieu lentement à froid, on obtient des croûtes jaune clair composées de cristaux petits, mais bien définis.

» Les nombres fournis par l'analyse correspondent à la formule :

$$C^6H\begin{cases}-OH\\-OH\\-OH\\-SO^3\\-SO^3\end{cases}\!\!\Big\rangle Ba \quad +\tfrac{1}{2}H^2O.$$

» *Sel de calcium.* — On opère exactement comme pour obtenir le sel de baryum, mais en remplaçant CO^3Ba par CO^3Ca. Le sel commence à se séparer quand la concentration est suffisante. Il est préférable de terminer la concentration à froid.

» Le sel se présente alors sous forme de masses jaunâtres grimpant le long des bords des récipients et présentant beaucoup moins la structure cristalline que le sel de baryte. On l'essore et on le lave avec un peu d'eau. Sec, il se présente sous forme d'une poudre fine, blanc jaunâtre et se colorant peu à peu en jaune au contact de l'air. Il n'est pas avantageux de soumettre le produit à de nombreuses cristallisations, car il est moins stable que le composé barytique; à chaque redissolution, surtout lorsqu'on opère à chaud, il abandonne, en s'altérant, une minime quantité de sulfate de chaux et tend plutôt à se colorer qu'à se décolorer, même lorsqu'on opère toutes les évaporations à froid.

» Le sel calcique cristallise avec quatre molécules d'eau qu'il perd en partie par

exposition à l'air; il correspond à la formule :

$$C^6H\begin{cases}-OH\\-OH\\-OH\\-SO^3\diagdown\\-SO^3\diagup\end{cases}Ca \quad + 4H^2O.$$

» La comparaison des solubilités des sels, des acides mono et disulfoniques et de l'acide sulfurique permet de les ranger dans l'ordre suivant de solubilité décroissante :

Monosulfonate de Ca,	Monosulfonate de Ba;
Disulfonate de Ca,	Disulfonate de Ba;
Sulfate de Ca,	Sulfate de Ba;

ce qui montre que la solubilité s'abaisse à mesure que le rapport entre la matière organique et la quantité d'acide sulfurique diminue dans la molécule. D'une façon absolue, les sulfonates de chaux sont plus solubles que les sulfonates de baryte, ce qui a lieu aussi pour les sulfates. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *De l'hydrate de carbone de réserve dans les tubercules de l'Avoine à chapelets.* Note de M. V. **Harlay**, présentée par M. L. Guignard.

« Il existe une variété de l'*Arrhenatherum elatius* M. et K. dont la tige a ses entre-nœuds inférieurs renflés en une série de tubercules; cette variété, *A. bulbosum* Gaud., Avoine à chapelets, croît dans les terrains sablonneux; elle est bien connue des cultivateurs, qui n'ont que trop de peine à la détruire.

» Il était à présumer que les tubercules de cette plante devaient renfermer une matière de réserve, et que, très vraisemblablement, cette matière devait être un hydrate de carbone analogue à ceux qui ont été étudiés dans plusieurs Graminées par Ekstrand et Johanson (1). Le procédé que j'ai employé pour obtenir cette substance se rapproche des procédés indiqués par ces auteurs pour l'obtention de la phléine et de la graminine, et aussi de

---

(1) *Ber. d. deutsch. chem. Gesell.,* t. XX, p. 3310, 1887; t. XXI, p. 594, 1888.

celui employé par M. Müntz, puis par MM. Bourquelot et Hérissey [1] pour la préparation de la mannogalactane des graines de Luzerne.

» 250^{gr} de tubercules, récoltés en décembre, sont broyés, mis à macérer dans 300^{cc} d'une solution au $\frac{1}{20}$ d'acétate neutre de plomb. Après dix-huit heures de contact, on passe, on presse, on laisse reposer. Au bout d'un jour, on filtre, on élimine le plomb par l'acide oxalique, celui-ci par le carbonate de chaux, et, après filtration, on précipite par six volumes d'alcool à 90°. Le précipité, d'abord visqueux, se réunit à la partie inférieure du vase en un gâteau solide. Celui-ci est fragmenté, desséché dans le vide sulfurique, pulvérisé, puis lavé à l'alcool et desséché de nouveau. Le rendement est de 4,80 pour 100 parties de tubercules frais.

» Ce produit est une poudre blanche, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool fort. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal. Il ne bleuit pas par l'iode. Ses solutions aqueuses précipitent par l'eau de baryte, ne donnent aucun précipité par l'eau de chaux ni le sous-acétate de plomb. Le pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -44°,7$ (cendres et humidité déduites). La substance fond à 112° en noircissant et en se boursouflant. Hydrolysée par l'acide sulfurique très dilué, par un séjour de quinze minutes à la température de 100°, elle donne un sucre réducteur; le dosage du sucre à la liqueur de Fehling et l'examen polarimétrique indiquent comme pouvoir rotatoire du sucre formé $\alpha = -90° (t = 13°)$. Le sucre d'hydrolyse, comme le produit lui-même, donne, à chaud, avec l'acide chlorhydrique dilué au $\frac{1}{3}$ et la résorcine, la réaction de Séliwanoff (coloration rouge feu) caractéristique du lévulose et de ses éthers. Le sucre donne avec l'acétate de phénylhydrazine, à chaud, un précipité jaune cristallin, fondant en même temps qu'un échantillon de phénylglucosazone dérivée du glucose. Ses solutions, agitées à 33° avec la chaux, abandonnent, par refroidissement à 0°, une combinaison cristalline peu soluble dans l'eau, d'où l'on peut obtenir, après décomposition par l'acide oxalique, de la phénylglucosazone. Le sucre est donc du lévulose. Quant à la substance non hydrolysée, elle se comporte comme un polysaccharide dérivé du lévulose (le rapport de la substance au sucre formé par hydrolyse étant très voisin de $\frac{172}{190}$). Maintenue en solution neutre pendant huit heures à 100°, la substance n'a subi qu'une altération à peine appréciable au polarimètre et à la liqueur cupropotassique; au bout de quatre heures, l'hydrolyse semble nulle.

» Cette substance existe dans les tubercules à l'état de solution dans le suc cellulaire, et peut être précipitée, par macération des tubercules dans l'alcool, en sortes de sphéro-cristaux très réfringents, disparaissant dès qu'on fait arriver sur la préparation une goutte d'eau.

» Cette substance est donc, par toutes ses propriétés, très voisine de la phléine et de la graminine, elles-mêmes très voisines, sinon identiques.

---

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6e série, t. XI, p. 589; 1900.

Aussi, quoique son point de fusion et son pouvoir rotatoire soient intermédiaires entre ceux donnés par Ekstrand et Johanson pour ces deux substances, on peut lui conserver le nom de *graminine,* ces auteurs indiquant que la graminine qu'ils ont étudiée dans le *Trisetum alpestre* semble exister aussi dans beaucoup d'autres Graminées (*Calamagrostis, Festuca, Agrostis, Avena,* sans désignation d'espèces).

Graminine du *Trisetum alpestre*.....	$T_f = 209^{\circ}$	$\alpha_D = -38^{\circ},89$
Graminine de l'*A. bulbosum*........	212	$-44,7$
Phléine du *Phleum pratense*........	215	$-48,12$

» Elle se différencie, d'autre part, de l'inuline par sa plus grande solubilité et son plus grand pouvoir rotatoire.

» J'ai étudié plus spécialement l'action de divers agents hydrolysants sur la graminine de l'*A. bulbosum*, et j'ai pu constater que les solutions de graminine restaient inaltérées en présence de salive et de diastase [1]. La solution des ferments sécrétés par l'*Aspergillus niger*, qui, comme on sait, hydrolyse l'inuline [2], hydrolyse aussi la graminine. Après vingt heures de contact à la température de 25°-17°, $\frac{1}{12}$ environ de la quantité de graminine mise en jeu se trouvait transformée en sucre.

» La graminine est-elle une substance de réserve? Le fait était probable dès l'abord; mais il fallait démontrer que l'hydrolyse de la graminine peut se produire dans certaines parties de la plante. Dans ce but, je m'adressai aux parties vertes, aériennes, des jeunes pousses (janvier). Le suc dilué de ces parties vertes se montra sans action sur la graminine; par contre, il avait une action manifeste, quoique peu intense, sur l'amidon cuit. Le suc des parties souterraines, blanches, des jeunes pousses, au contraire, produisit une hydrolyse comparable à celle obtenue avec le liquide d'*Aspergillus*. Le rôle de la graminine est donc bien celui d'une substance de réserve.

» Cette substance se trouve en assez forte proportion dans les tubercules de l'*A. bulbosum* (7,5 pour 100 des tubercules frais contenant 70 d'eau et 17 de matériaux insolubles dans l'eau et l'alcool). Elle est accompagnée de 1,60 de sucre réducteur, donnant de la phénylglucosazone, lévogyre,

---

(1) La salive et la diastase étaient reconnues très actives sur l'amidon cuit. Toutes ces expériences ont été faites avec témoins ayant reçu la même quantité des liquides fermentaires maintenus au préalable dix minutes à l'ébullition.

(2) Ém. Bourquelot, *Journ. Pharm. et Chim.*, 5e série, t. XXVIII, p. 5; 1893.

produisant la réaction de Séliwanoff. C'est donc vraisemblablement du lévulose; mais ce lévulose est accompagné d'une matière réductrice, dextrogyre (peut-être de glucose); car les dosages par réduction ont toujours donné des chiffres nettement plus élevés que l'évaluation du lévulose par le polarimètre. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Transmission nerveuse d'une excitation électrique instantanée.* Note de M. **Aug. Charpentier**, présentée par M. d'Arsonval.

« Dans une série de travaux antérieurs, et notamment dans trois Notes présentées à l'Académie en 1899 [1], j'ai démontré que l'excitation électrique brève mettait le nerf dans un état oscillatoire spécial, se propageant à distance dans cet organe avec une vitesse que j'ai pu mesurer, et qui est la vitesse même de l'agent nerveux. J'ai déterminé aussi la fréquence de ces oscillations nerveuses et leur longueur d'onde.

» Dans la dernière des Notes précitées, je considérais comme très probable l'idée que ce phénomène physiologique remarquable était en même temps un phénomène électrique, en ce sens que ce qui était ainsi propagé le long du nerf dans les mêmes conditions que l'influx nerveux consistait dans une série d'oscillations électriques. Ce point, qui me semblait découler de toutes mes expériences (et notamment de celles sur l'induction faradique unipolaire publiées de 1893 à 1896), j'ai cherché à le rendre évident, et j'ai réussi dernièrement à en donner la preuve expérimentale.

» De ces nouvelles recherches il résulte qu'une excitation électrique brève donne lieu à une double transmission de la part du nerf : 1° une partie est transmise à peu près instantanément comme par un conducteur ordinaire, c'est-à-dire avec une vitesse non mesurée, mais très grande, de l'ordre de la conduction électrique proprement dite; 2° une autre partie de l'excitation (accrue ou non par une réaction du nerf) se transmet, *électriquement toujours,* mais avec la vitesse très modérée de l'influx nerveux, soit de 20^m à 30^m par seconde.

» Cette seconde partie de l'excitation, évidemment modifiée physiologiquement par le nerf, est encore *de nature électrique,* car elle peut être conduite à distance *par un fil métallique* et provoquer *chez un autre animal*

(1) *Comptes rendus,* 12, 26 juin et 13 juillet 1899.

(aussi bien que sur une autre partie du même animal) une contraction musculaire par l'intermédiaire du nerf moteur.

» Ce n'est pas tout : au bout de 1, 2, 3, ... périodes isochrones très petites *consécutives à l'excitation originelle,* le même fil métallique amène au second nerf une 2e, une 3e, une 4e, ... excitation. Par conséquent, non seulement le nerf excité a fourni au conducteur métallique de l'électricité directe, puis de l'électricité modifiée par lui, mais cette seconde portion a pris un caractère oscillatoire que n'avait pas l'excitation primitive, et a donné lieu à une répétition apparente, à une récurrence périodique de cette excitation.

» Tous ces faits ont été facilement mis en évidence à l'aide d'un dispositif expérimental très analogue à celui qui a été décrit dans ma Note du 26 juin 1899 et qui m'avait servi à étudier les interférences dans l'excitation d'un seul et même nerf.

» Voici le principe de la méthode qui m'a servi. Toutes les expériences ont été faites sur la grenouille.

» Une excitation unipolaire brève produite par la fermeture d'un courant de pile pendant deux ou trois dix-millièmes de seconde est fournie à un point A du nerf. Un *autre* point B du nerf, séparé du premier par une distance connue AB, est mis en relation avec un conducteur métallique, *à des moments variables à partir de l'excitation,* c'est-à-dire soit en même temps qu'elle, soit à des intervalles plus ou moins tardifs après qu'elle a pris fin. Ce conducteur métallique aboutit à un nerf moteur soit chez le même animal, soit sur un autre animal dont le corps est relié à la terre.

» Or on constate une contraction des muscles commandés par ce second nerf, quand la communication est établie : 1° au moment même de l'excitation ; 2° un temps défini après cette excitation, temps proportionnel à la distance des points A et B du premier nerf ; 3° à des intervalles définis après ces deux premières contractions, intervalles sensiblement isochrones, indépendants du précédent, et ne variant pas avec la distance AB parcourue par l'excitation sur le premier nerf. A tout autre moment, le muscle reste inexcité.

» Du premier intervalle et de la distance AB l'on déduit la vitesse de propagation propre au nerf ; des suivants on déduit la fréquence des oscillations subséquentes. On retombe sur les chiffres déjà obtenus dans les expériences d'interférence nerveuse ou sur des chiffres tout à fait analogues.

» Il nous reste à faire une étude électrique plus complète du phénomène. »

PHYSIOLOGIE. — *Action physiologique du vin*. Note de M. **L. Roos**, présentée par M. Müntz.

« J'ai entrepris de vérifier, par une expérience sur l'animal, si l'ingestion quotidienne de vin exerce une action défavorable, indifférente ou favorable sur l'organisme. Dans ce but, j'ai soumis au régime du vin un certain nombre de cobayes, en conservant des témoins de même espèce recevant la même alimentation, vin excepté.

» Six couples ont été placés dans des conditions de vie rigoureusement identiques; quatre de ces couples recevaient quotidiennement du vin, tandis que les deux autres n'en avaient pas.

» Le vin a été donné au commencement de l'expérience au moyen d'une seringue graduée à pointe mousse, que l'on introduisait dans la bouche de l'animal immobilisé.

» Les doses étaient calculées d'après le poids des animaux pour qu'elles équivalent à une consommation rapportée à un homme du poids de 70^{kg}.

De	1^{lit}	par jour pour le	premier couple,
»	1,5	»	deuxième couple,
»	2	»	troisième couple,
»	3	»	quatrième couple.

» J'ai employé du vin rouge à 9 pour 100 d'alcool, donné non étendu d'eau.

» Cette méthode fut appliquée pendant trois mois. Sauf un seul, tous les cobayes prenaient leur vin avec facilité, certains même le recherchaient.

» Celui qui n'absorbait pas facilement le vin fut étouffé après trois mois de régime, par suite d'un accident. Je résolus alors de donner le vin mélangé à du son de blé ordinaire, en le distribuant le matin après le jeûne de la nuit pour obtenir une ingestion rapide.

» N'ayant relevé aucune différence sensible dans l'état des divers couples soumis au régime du vin, j'ai uniformisé la quantité donnée à 30^{cc} par kilogramme de matière vivante, ce qui représente un peu plus de 2^{lit} pour un homme pesant 70^{kg}.

» L'expérience, commencée le 9 avril 1900, dure encore à l'heure actuelle. Tous les cobayes ont été pesés régulièrement depuis le début.

» Le poids moyen des animaux était, le 9 avril 1900 :

Cobayes au régime du vin	370^{gr}
» témoins	368^{gr}

c'est-à-dire aussi semblables que possible.

» Après trois mois de régime, le 9 juillet 1900, les poids étaient devenus :

Cobayes au régime du vin	640^{gr}
» témoins	606^{gr}

» La différence en faveur de ceux qui recevaient du vin était de 5,60 pour 100.

» Au point de vue de la reproduction, après ces mêmes trois mois, le nombre des descendants était :

Pour les cobayes au régime du vin	10	soit, par couple.....	2,5
» témoins	4	»	2,0

» A la même époque, le poids moyen global d'un couple avec sa descendance vivante était :

Pour un couple au régime du vin	1675gr
» témoin	1422gr

» Le 10 juillet arriva l'accident signalé plus haut. Il s'agissait de la femelle du couple 2. Je dois donc, pour continuer à donner des résultats comparatifs, éliminer ce couple et sa descendance.

» Au 10 septembre 1900, le poids moyen d'une unité était devenu :

Cobayes au régime du vin	762gr
» témoins	675gr

» Ici la différence en faveur de ceux ayant reçu du vin est de 12,87 pour 100.

» Le poids moyen d'un couple, descendance vivante comprise, était, à la même date :

Couples au régime du vin	2657gr
» témoins	2313gr

soit une différence de 14,87 pour 100.

» Le 22 septembre, un mâle témoin T_1 est mort, après une quinzaine de jours de maladie, pendant lesquels son poids est passé de 663gr à 504gr. Le 17 octobre, le second mâle témoin T_2 est mort dans des conditions analogues. Son poids était de 687gr au 1er octobre et de 575gr au 15 du même mois, dernière pesée effectuée. A l'autopsie, je n'ai trouvé, dans les deux cas, qu'une lésion de l'estomac caractérisée par de petites taches noires semblant altérer profondément le tissu, car l'estomac se perçoit sous le moindre contact au niveau des taches.

» Privé des deux couples témoins j'en ai constitué de nouveaux, mais je ne puis plus, à partir de cette date, donner de résultats comparatifs.

» Après neuf mois d'expérience, la mortalité a été de 12,5 pour 100 pour les cobayes au vin et de 50 pour 100 pour les témoins; je me borne à le constater sans en faire un argument en faveur de l'ingestion du vin.

» Si nous examinons les résultats généraux au 31 décembre, sans tenir compte des morts des ascendants, nous obtenons les chiffres suivants : quatre couples au régime du vin ont donné 30 produits, soit 7,5 par couple; deux couples témoins ont donné 9 produits, soit 4,5 par couple. Sur les descendants des premiers il y a eu sept morts; on en compte deux sur les autres. Cela établit une mortalité de 23,2 pour 100 dans le premier cas et 22,2 dans le second.

» A cette même époque, le poids moyen des ascendants recevant du vin était de $841^{gr},25$, c'est dire qu'ils étaient à cette date en très bonne forme.

» J'ai voulu essayer de déterminer comparativement la force musculaire des animaux de chaque série, en l'appréciant par le temps de résistance à une même fatigue pour un même poids du corps.

» Pour cela les animaux, placés sur un plan incliné garni d'une toile métallique pour empêcher le glissement, étaient sollicités en arrière par un poids égal au leur. On notait le temps pendant lequel ils résistaient. Les cobayes étaient placés de telle sorte qu'ils ne pussent pas tourner la tête, ni voir à droite ou à gauche. Un collier, relié à un système de traits roulant sur une petite poulie et supportant le poids, déterminait la traction.

» Sous cet effort les animaux résistaient autant qu'ils le pouvaient; la résistance cessait d'ailleurs brusquement, car au lieu de reculer progressivement ils cabriolaient en arrière d'un seul coup.

» Dans les premières séries d'essais que j'ai pu faire, tous les cobayes au régime du vin se sont montrés plus résistants que les autres, tenant des temps allant jusqu'au quintuple de ce que me donnaient les témoins.

» Les essais de ce genre ne peuvent pas se continuer longtemps, car les animaux savent très vite qu'ils ne se font aucun mal et préfèrent céder tout de suite.

» En variant les conditions du travail pour les dérouter, on obtient des résultats du même ordre, mais toujours dans les premiers essais seulement. Après trois ou quatre séances les uns ou les autres ne veulent plus travailler.

» Je n'attache donc pas une très grande importance aux déterminations de ce genre, cependant je note les résultats, très nettement favorables au régime du vin, obtenus dans les quelques essais que j'ai pu faire.

» J'ai enfin cherché à savoir si le vin avait par lui-même une valeur alimentaire notable.

» Dans ce but, j'ai soumis pendant un mois deux cobayes non adultes à un régime insuffisant pour assurer leur développement normal.

» L'un recevait 2 fois par jour 5^{gr} de son de blé mouillé de 10^{cc} d'eau, l'autre une ration identique, mais mouillée de 5^{cc} de vin rouge à 9 pour 100 d'alcool et de 5^{cc} d'eau.

» Pendant la durée de l'expérience, le cobaye recevant du vin paraissait moins mal portant que l'autre. Il avait d'ailleurs augmenté de 17^{gr} au bout d'un mois de régime, tandis que l'augmentation de poids de l'autre n'avait été que de 9^{gr}.

» Le cobaye au régime de l'eau n'a pas pu résister à ce jeune relatif; il est mort 4 ou 5 jours après la fin de l'expérience. L'autre vit encore à l'heure actuelle; il s'est parfaitement remis.

» Si les résultats de ces expériences ne permettent que de présumer

l'utilité du vin pour l'organisme animal, ils sont du moins suffisants pour affirmer que l'usage quotidien du vin, même à dose relativement forte, n'est pas défavorable. »

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Luminescence obtenue avec certains composés organiques*. Note de M. **Raphael Dubois**.

« C'est à Callaud, pharmacien à Annecy, que revient le mérite d'avoir, en 1821, constaté le premier la luminescence du sulfate de quinine qui a été chauffé. Pelletier ([1]), en 1821, a répété les expériences de Callaud, en les complétant, et a observé que le sulfate de cinchonine jouissait de la même propriété. C'est en s'inspirant des expériences de Callaud et de Pelletier que Radzizewski, ainsi qu'il l'a lui-même déclaré, arriva à provoquer la luminescence de certains corps organiques en les chauffant avec la potasse alcoolique. Il put même produire la luminescence à froid, avec la lophine.

» J'ai reconnu moi-même qu'un grand nombre de composés organiques, appartenant à des familles chimiques différentes, mais non signalés par Radzizewski, deviennent lumineux, à chaud, en présence de la potasse alcoolique : la liste en sera donnée d'autre part.

» J'ai pu, en outre, obtenir la luminescence, à froid, avec quelques produits organiques non connus comme photogènes.

» Tels sont entre autres : les essences de camomille, de romarin, de cumin, d'*illicium anisatum*. L'essence de rose (roséol) brille aussi à froid avec la potasse alcoolique, ce qui permet de la distinguer de l'essence de géranium et de celle de pélargonium. On pourrait peut-être ainsi arriver à distinguer certaines falsifications fréquentes, par un essai photométrique. Toutefois, il faudrait se mettre en garde contre quelques causes d'erreur; ainsi, l'essence de térébenthine, qui ne brille pas à froid avec la potasse alcoolique, donne une luminescence faible et fugitive quand elle est très ancienne, déjà partiellement oxydée. Enfin, il faut, pour obtenir l'optimum de luminescence, des concentrations variées de la solution alcoolique d'alcali caustique. Il faut aussi être bien certain de la qualité du corps essayé ([2]).

([1]) *Journal de Pharmacie*, n° 7, p. 579; 1821.

([2]) C'est à l'obligeance de M. Florence, professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, que je dois d'avoir pu opérer sur une quantité considérable de principes immédiats bien définis; je lui adresse ici tous mes remercîments.

» Mais, de tous les corps essayés, il n'en est aucun qui m'ait donné de plus beaux résultats que l'esculine, qui pourtant ne rentre pas dans la catégorie des corps étudiés par Radzizewski. Ce glucoside fournit avec la potasse alcoolique une luminescence aussi belle que celle du mucus de la pholade dactyle; mais, tandis que la luminescence de ce dernier est immédiatement éteinte par l'alcool fort et activée par l'eau, la lumière de la liqueur alcoolicopotassique d'esculine est instantanément supprimée par l'addition d'eau.

» Les corps *fluorescents* sont très rares chez les animaux et les végétaux; or, il est intéressant de faire remarquer que l'esculine jouit, en même temps, de la fluorescence et de la luminescence par oxydation, et de rapprocher ce fait de cet autre, à savoir que j'ai, en 1886, signalé dans les *organes* lumineux du pyrophore noctiluque une substance fluorescente que j'ai appelée la *pyrophorine* (¹) et dont la fluorescence est éteinte par l'acide acétique et ranimée par l'ammoniaque. Une solution alcoolicopotassique d'esculine peut donner pendant toute une nuit une belle luminescence, qui s'accroît beaucoup quand on l'agite au contact de l'air. Son intensité éclairante varie avec la pureté du produit employé et, encore ici, l'essai photométrique pourrait permettre d'évaluer la qualité de l'esculine.

» Ces résultats sont curieux au point de vue scientifique, mais pour la production pratique de l'éclairage par la *lumière froide*, ils sont inférieurs, et de beaucoup, à ceux que j'ai obtenus avec les bouillons liquides de photobactéries marines. »

PHYSIOLOGIE. — *Le globule rouge nucléé se comporte à la façon de la cellule végétale, au point de vue de l'osmose, vis-à-vis de l'urée en solution.* Note de M. **R. Quinton**, présentée par M. Edmond Perrier.

« 1. Le globule rouge anucléé n'offre aucune résistance à la pénétration de l'urée dans son protoplasma; il lui est immédiatement perméable. Le globule rouge nucléé résiste à cette pénétration, à laquelle il ne cède que peu à peu.

» 2. Or, la cellule végétale (H. de Vries, Overton) et, très probable-

(¹) Voir *Les Élatérides lumineux* (*Bull. de la Soc. zool. de France*, p. 217, 1886) et *Leçons de Physiologie générale et comparée*, p. 361, Paris, Carré et Naud, 1898.

ment, la bactérie (Massart) présentent cette même résistance à la pénétration de l'urée. Au point de vue de la perméabilité du protoplasma à la molécule d'urée en solution, le globule rouge nucléé s'éloigne donc d'une façon imprévue du globule rouge anucléé, pour se rapprocher, au contraire, d'éléments très éloignés : cellule végétale et, sans doute, bactéries. — La vitalité cellulaire, marquée par la présence du noyau, serait-elle en jeu dans le phénomène?

» I. Dans une Note précédente de ce Volume, p. 347, j'ai établi que la molécule d'urée, incapable de faire équilibre au globule rouge anucléé, faisait équilibre au globule rouge nucléé. Toutefois, elle ne lui fait pas équilibre à la façon d'une molécule saline, dont l'action est en quelque sorte indéfinie, ainsi que les expériences suivantes l'établissent.

» Première série d'expériences. — Soit un tube à solution d'urée pure, dans leque du sang nucléé, mélangé une première fois à la solution par agitation, aura complètement déposé sans hématolyse. Agité de nouveau, le tube déposera, en donnant une hématolyse souvent totale.

» Deuxième série d'expériences. — Soient des tubes d'une hauteur suffisante pour que la chute des globules, jusqu'à l'extrémité inférieure du tube, demande un temps assez long pour s'accomplir. On remplit les tubes de solutions d'urée pure à différents titres; on ajoute une ou deux gouttes de sang nucléé et l'on mélange par agitation. L'observation montre, au bout de quelques heures, chaque tube divisé nettement en deux parties : la partie supérieure (celle occupée le moins longtemps par les globules), incolore, sans trace d'hématolyse; la partie inférieure, rouge, hématolysée. — Exemple, sang de *Galeus canis* :

Numéros des tubes.	Taux en urée pour 1000.	Épaisseur de la couche incolore supérieure.
	gr	mm
1	40	8 environ
2	56	13 »
3	72	20 »
4	88	30 »
5	104	45 »
6	120	50 »

» Aux concentrations de 180 à 360 pour 1000, l'urée est rapidement hématolysante.

» L'examen microscopique confirme l'observation : dans une solution d'urée pure, hématies nucléées d'abord intactes, ou presque, s'altérant peu à peu, abandonnant enfin leur hémoglobine au bout de temps variables, selon l'espèce animale et le taux de la concentration.

» Troisième série d'expériences. — Soient des tubes contenant des solutions d'urée

pure à différents titres. On ajoute une ou deux gouttes de sang nucléé, on agite, puis on centrifuge chaque tube au bout de temps divers. Le dépôt par centrifugation s'effectue d'abord sans hématolyse, puis, au bout de temps croissants, pour un titre égal d'urée, avec une légère, puis une plus forte hématolyse. — Temps maxima observés, sans hématolyse, pour le sang d'oiseau, pour des concentrations respectives d'urée de 10, 45, 90, 180 pour 1000 : 1, 15, 60, 40 minutes. Aux concentrations de 240, 360 pour 1000, hématolyse rapide. (Centrifugation à 2300 tours à la minute; durée de la centrifugation 3 à 6 minutes.)

» Ainsi, l'urée ne fait équilibre au globule rouge nucléé que pendant un temps déterminé. Comme nous savons par les travaux déjà cités de Gryns et d'Hedin que le pouvoir d'équilibre d'un corps en solution vis-à-vis d'une cellule est lié à la perméabilité ou à la non-perméabilité de la cellule pour ce corps, il résulte de toutes les expériences qui précèdent (tant de cette Note que de la précédente) : « Le globule rouge anucléé n'offre aucune » résistance à la pénétration de l'urée, il lui est immédiatement per- » méable; le globule rouge nucléé résiste à cette pénétration, à laquelle il » ne cède que peu à peu. »

» II. Or, cette propriété du globule rouge nucléé vis-à-vis de l'urée est exactement celle de la cellule végétale vis-à-vis de la même substance (Hugo de Vries, 1889, *Botan. Zeit.*, t. XLVII, p. 309-315, 325-334; Overton, 1895, cité par Hedin, *Arch. gesamm. Physiol.*, 1897, t. LXVIII, p. 334-336); une solution d'urée suffisamment concentrée détermine d'abord, sur la cellule végétale, une plasmolyse, qui rétrograde ensuite et s'efface peu à peu. Massart (1889, *Arch. de Biol.*, t. IX, p. 515) paraît avoir observé sur les bactéries un phénomène analogue : l'urée repousse celles-ci, non pas à la concentration prévue par le calcul (si l'on applique à l'urée les calculs valables pour les sels), mais à des concentrations toujours supérieures et très variables.

» Ainsi, le globule rouge nucléé s'éloigne d'une façon imprévue du globule rouge anucléé, pour se rapprocher d'éléments tout à fait éloignés : cellule végétale et, sans doute, bactéries. Comme entre ces trois éléments disparates, la présence du noyau est le seul caractère qui paraisse commun, une question se pose d'elle-même : « La vitalité cellulaire, marquée par la » présence du noyau, serait-elle en jeu dans le phénomène? La résistance » de la cellule aux actions physiques extérieures ne relèverait-elle pas » pour une part de sa vitalité? »

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur l'absorption du phosphate monocalcique par la terre arable et l'humus*. Note de M. J. DUMONT, présentée par M. P.-P. Dehérain.

« Tous les sols ne possèdent pas à un égal degré la propriété de fixer les phosphates solubles. C'est ce qui ressort nettement des essais que j'ai effectués.

I. — *Absorption du phosphate monocalcique par la terre arable* (¹).

Terre fine et sèche	50gr
Acide phosphorique introduit	0gr,815

Désignation des terres.	Acide phosphorique absorbé (en P^2O^5) après : Deux heures.	Un jour.	Deux jours.	Trois jours.	Quatre jours.	Cinq jours.	Huit jours.	Quinze jours.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Tourbe de Palluel (Nord)	0,337	0,430	0,492	0,526	0,588	0,600	0,640	0,660
Tourbe de Brunémont (Nord)	0,409	0,483	0,535	0,542	0,553	0,565	0,623	0,625
Tourbe d'Abbeville (Somme)	0,378	0,465	0,576	0,623	0,640	0,658	0,658	0,660
Compost phosphaté	0,199	0,247	0,299	0,308	0,325	0,352	0,355	0,440
Terre de bruyères (Creuse)	0,195	0,273	0,342	0,345	0,378	0,430	0,455	0,465
Terre franche (Nord)	0,080	0,083	0,085	0,087	0,105	0,133	0,178	0,187

» Ainsi, des sols humifères inégalement riches en carbonate de chaux absorbent, dans les mêmes conditions d'expérience, une quantité de phosphate notablement supérieure à celle qui peut être fixée par les sols ordinaires.

» Pour bien mettre en évidence le rôle absorbant de l'humus, j'ai étudié comparativement la fixation de l'acide phosphorique par les mêmes sols calcinés et par l'humus fraîchement précipité. Voici d'abord les résultats obtenus en opérant sur les cendres provenant de l'incinération de 50gr de tourbe sèche et tamisée :

(¹) J'ai opéré sur 50gr de terre sèche, passée au tamis de 1mm. J'ai ajouté ensuite 350cc d'une solution de phosphate monocalcique contenant 0gr, 815 d'anhydride phosphorique. Après agitation et repos, les dosages ont été effectués sur 20cc de liquide. L'acide phosphorique, précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, a été dosé ensuite par la méthode volumétrique de Joulie avec une liqueur titrée d'urane. On a opéré dans tous les cas sur un volume total de 70cc et l'on a fait les corrections après lecture.

II. — *Absorption du phosphate monocalcique par la terre calcinée.*

cide phosphorique introduit : $0^{gr},815$.

Désignation des terres.	Acide phosphorique absorbé après : 2 heures.	1 jour.	2 jours.	3 jours.	4 jours.	5 jours.	8 jours.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Tourbe de Brunémont.......	0,274	0,340	0,554	0,604	0,708	0,716	0,813
Tourbe d'Abbeville.........	0,166	0,494	0,578	0,726	0,770	0,788	0,814
Terre de bruyères..........	0,180	0,264	0,344	0,394	0,430	0,470	»

» On remarquera que l'absorption du phosphate, après deux heures, diffère sensiblement pour les terres calcinées et non calcinées. Dans tous les cas, la disparition de l'humus abaisse considérablement le *coefficient d'absorption* :

Pour la tourbe de Brunémont, il descend	dans le rapport de	**50** à **33**;
» d'Abbeville,	»	»	**46** à **20**;
Pour la terre de bruyères,	»	»	**24** à **22**.

» Avec la terre de bruyères, la différence n'est pas très grande, en raison de la faible proportion d'humus que ce sol contient.

» Il convient de remarquer, en outre, qu'après un contact prolongé le phénomène change de sens : l'absorption est plus considérable avec les tourbes calcinées; la rétrogradation y est complète, en effet, au bout de huit jours. Il semble donc que la présence des matières organiques ait pour conséquence de ralentir, d'atténuer cet important phénomène.

» Dans quelle limite interviennent le calcaire et l'humus? L'analyse des terres donne :

	Tourbe de Palluel.	Tourbe de Brunémont.	Tourbe d'Abbeville.	Terre de bruyères.	Terre franche.
Matières organiques pour 100...	54,92	75,48	82,30	18,46	6,2
Carbonate de chaux » ...	17,07	12,46	8,36	traces	3,98

» Visiblement, si l'humus agissait seul, c'est la tourbe d'Abbeville, la plus riche en matières organiques, qui absorberait le maximum d'acide phosphorique; en réalité, c'est celle de Brunémont qui vient en première ligne. Il en résulte que le *coefficient d'absorption* de ces sortes de sols ne dépend pas exclusivement des doses respectives d'humus ou de calcaire, mais plutôt du rapport suivant lequel ces éléments sont associés. On trouve en effet :

	Rapport de l'humus au calcaire.	Rapport de l'acide phosphorique absorbé à l'acide phosphorique total. Terre normale.	Terre calcinée.	Différences.
Tourbe de Palluel	$\frac{3,22}{1}$	41,35	32,50	8,85
Tourbe de Brunémont..	$\frac{6,05}{1}$	50,18	33,62	16,56
Tourbe d'Abbeville	$\frac{9,84}{1}$	45,70	20,40	25,30

» Avec l'humus fraîchement précipité, l'absorption, pour être moins grande, est encore assez sensible.

III. — *Absorption du phosphate monocalcique par l'humus fraîchement précipité.*

Poids d'humus.	Acide phosphorique absorbé par l'humus.	par rapport à l'acide phosphorique total.
gr 0,960	gr 0,021	gr 10,5 pour 100
1,030	0,025	12,5 »
1,110	0,030	15,0 »
1,215	0,032	16,0 »
1,320	0,036	17,0 »
1,800	0,057	28,5 »

» Le coefficient d'absorption, relativement élevé dès le début, ne paraît pas augmenter sensiblement avec le temps de contact. Il varie, suivant le poids de matière employée, de 10 à 28 pour 100. Avec le calcaire pur (5^{gr} pour 50^{cc} de solution de phosphate contenant $0^{gr},200$ d'anhydride phosphorique) il est, après deux heures, de 30 pour 100 environ.

» Il ressort de ces différents essais :

» 1° Que, dans les sols humifères, la fixation de l'acide phosphorique n'est pas due exclusivement à la rétrogradation;

» 2° Que la proportion de phosphate absorbé n'est pas proportionnelle à la richesse en calcaire, mais à la grandeur du rapport de l'humus au calcaire;

» 3° Que les terres de bruyères, malgré leur pauvreté en chaux, fixent des quantités notables d'acide phosphorique;

» 4° Que l'abondance de l'humus atténue sensiblement la rétrogradation. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations relatives à la propagation dans les pommeraies du* Nectria ditissima. Note de M. **Descours-Desacres**, présentée par M. Prillieux. (Extrait.)

« Les analogies relevées entre le mal du cancer chez l'animal et la maladie du chancre sur l'arbre, la similitude annoncée entre le parasite du cancer humain et le champignon du chancre de certains arbres, pommiers, etc., permettent de dire que le mode de transmission du chancre du *Nectria ditissima* intéresse tout à la fois la physiologie végétale et la physiologie animale.

» Les observations suivantes, qui portent toutes sur le chancre du *Malus communis,* ont été faites dans une pépinière contenant près de cent mille sujets et pendant une longue période ; elles offrent une garantie particulière de contrôle. Ces observations confirment les travaux scientifiques déjà publiés sur le *Nectria ditissima* et les complètent peut-être sur quelques points.

» A. — 1. L'apparition du chancre du *Nectria ditissima* sur un arbre sain est le plus souvent *précédée* de l'apparition du puceron lanigère, *Aphis Lachnus-Erisconia,* sur les branches ou sur les racines du sujet.

» 2. La présence du puceron lanigère, qui est presque toujours suivie, sur un sujet, de l'apparition du chancre *quand il existe des chancres sur les arbres environnants,* n'est pas, au contraire, suivie de cette apparition, *s'il n'existe pas de pommiers chancreux dans les environs.*

» 3. L'apparition du chancre, à la suite de l'apparition du puceron lanigère, semble infaillible si le sujet envahi par le puceron est porteur d'une plaie et s'il se trouve dans un quartier contaminé.

» 4. Tous les chancres examinés par nous sur le *Malus communis* étaient infectés de *Nectria ditissima.*

» 5. Ces observations ont donné lieu à différentes expériences :

» Une colonie de pucerons lanigères, provenant d'un arbre chancreux, a été amenée sur un sujet sain dans un quartier non contaminé ; la colonie, établie au voisinage de plaies intentionnelles, s'est portée, en partie, sur ces plaies. *Les plaies sont devenues chancreuses.*

» Une colonie provenant d'un arbre sain dans un quartier sain a été amenée en contact avec des plaies intentionnelles sur un sujet sain dans un

quartier sain. Les plaies *en général* ne sont pas devenues chancreuses.

» Ces expériences ont été renouvelées.

» Le puceron lanigère, qui est un agent actif de transmission du chancre sur le pommier, semble donc ne pas préparer seulement sa voie au *Nectria ditissima,* mais bien *ensemencer lui-même,* par l'*apport de mycelium* ou de *spores de Nectria,* les plaies faites par lui ou la plaie accidentelle sur laquelle il s'est établi.

» B. — Il paraît intéressant de retenir ici, à propos du traitement du chancre, que :

» La nicotine, le tannin et l'acide tannique ont été les remèdes le plus efficacement employés par nous. La solution était employée après ablation complète de la partie malade; un pansement maintenait la plaie fraîche à l'abri de tout contact. L'emploi de l'acide tannique a donné des résultats particulièrement intéressants. »

MINÉRALOGIE. — *Sur la province pétrographique du nord-ouest de Madagascar.* Note de M. A. Lacroix, présentée par M. Fouqué.

« Dans une Communication antérieure, en décrivant des granites et des syénites (à ægyrine et riebeckite), et des teschénites, provenant de la baie de Passindava, sur la côte nord-ouest de Madagascar, j'ai fait remarquer [1] que ces roches semblaient indiquer l'existence, dans cette région, d'une province pétrographique tout à fait remarquable.

» M. Villiaume a bien voulu me communiquer une nouvelle collection de roches que, sur ma demande, il vient d'y recueillir méthodiquement. Les roches faisant l'objet de cette Note proviennent de la pointe de Lokobé (au sud de Nossi-Bé), de l'île de Nossi-Comba et de nombreux affleurements dominant la côte orientale et méridionale de la baie de Passindava. Elles se trouvent au milieu de formations gréseuses et calcaires appartenant au lias supérieur, qu'elles métamorphisent, les transformant en cornéennes à anorthite, pyroxène, wollastonite et sphène et en cornéennes rubanées dont les grains de quartz clastique sont enveloppés de pyroxène néogène. Les nombreux types pétrographiques qui vont être rapidement passés en revue appartiennent aux *granites, syénites, syénites néphéliniques, teschénites, gabbros, augitites;* ils présentent tous, comme

[1] *Comptes rendus,* 7 mai 1900.

caractéristique commune, une amphibole brune alumineuse et sodique du groupe de la *barkévicite*.

» Le *granite à barkévicite* (Lokobé) possède une structure miarolitique; ses feldspaths sont constitués par de l'orthose sodique et de l'anorthose, avec microperthite d'albite; le quartz est en partie sous forme pegmatique, il existe un peu d'andésine et de biotite.

» Les *syénites* et les *syénites néphéliniques* constituent deux séries parallèles et passant l'une à l'autre; elles présentent toutes deux l'anorthose comme feldspath dominant, mais diffèrent l'une de l'autre par la présence ou l'absence de la néphéline et de la sodalite, ainsi que par leur structure; celle-ci est franchement grenue dans la syénite, alors que dans la syénite néphélinique les feldspaths sont aplatis suivant g^1. Toutes deux offrent un type pauvre en barkévicite et un autre, au contraire, très amphibolique et riche en apatite. Le terme basique de la syénite (type *umptekite*) contient parfois un peu de biotite, d'augite verte, et enfin de plagioclases atteignant l'andésine basique. Dans la syénite néphélinique normale, le pyroxène et les plagioclases ne se trouvent (par endomorphisme) qu'au voisinage de petites enclaves de cornéennes à pyroxène, grossulaire, idocrase et plagioclases très zonés (anorthite au centre, types acides sur les bords).

» Les syénites néphéliniques renferment de nombreuses enclaves homéogènes; les unes sont des syénites néphéliniques pegmatoïdes, riches en grands cristaux de barkévicite, d'augite et d'apatite (les Deux-Sœurs). Les autres sont au contraire à éléments plus fins; leurs feldspaths, ayant la forme de très gros microlites, sont constitués par de l'orthose ou de l'oligoclase-albite; ils sont moulés par de la néphéline et de la sodalite; la barkévicite accompagnée d'un peu de biotite et de pyroxène constitue près de la moitié de la masse. Enfin, il existe çà et là de grands cristaux de bytownite et de petites taches globuleuses, rappelant les cristaux de pseudoleucite des syénites leucitiques de l'Arkansas; elles sont constituées par des lames d'anorthose englobées ophitiquement par un grand cristal de néphéline ou de sodalite. Ces roches sont à rapprocher des *malignites* et des *shonkinites*, sans leur être identiques.

» Les *teschénites* de l'ouest de la Zongoa ne se distinguent pas extérieurement des types mélanocratiques des syénites, elles en diffèrent par leur richesse en augite et par la prédominance des plagioclases basiques qui remplacent peu à peu les feldspaths alcalins. De plus, la structure se rapproche de celle des diabases, et il est probable qu'il existe des variétés franchement microlitiques de ces roches. Les teschénites n'évoluent cependant pas toutes dans cette direction. A Nossi-Comba, en effet, se trouvent des teschénites extrêmement riches en néphéline et en sodalite; leur structure est au plus haut point grenue. Les éléments colorés (barkévicite, augite, biotite, associées pœcilitiquement) dominent; il n'existe plus que rarement des feldspaths alcalins. Les feldspaths sont basiques, très zonés (bytownite à oligoclase); ils sont çà et là englobés ophitiquement par d'énormes plages de barkévicite. La disparition progressive, mais généralement totale, de la néphéline et de la sodalite conduit à des *gabbros à barkévicite* du type *essexite* qui peuvent être riches en olivine. Enfin, çà et là ces roches renferment des enclaves de cornéennes à pyroxène.

» Peut-être faut-il considérer comme forme microlitique de ces gabbros, les labradorites augitiques, amphiboliques et micacées (*camptonites?*), dont les filons minces abondent entre la Zoangoa et Ambodimadiro.

» Enfin, le dernier terme de cette série est une *augitite* amphibolique à analcime (*monchiquite*) (entre Ankaramy et les Deux-Sœurs).

» Cet exposé montre combien est net l'air de famille de la série continue de roches qui constitue la province pétrographique de Nossi-Bé-Passindava; elle est caractérisée par les types les plus variés de roches grenues, riches en alcalis; cette conclusion se précise encore quand on considère en outre les roches microlitiques qui les accompagnent. Des *trachytes* sodiques à anorthose et des *phonolites* néphéliniques, en effet, existent au nord d'Ankaramy (filons?); parmi les roches volcaniques récentes de Nossi-Bé, on rencontre bien quelques basaltes feldspathiques, mais les types dominants paraissent être des *néphélinites* et des *téphrites à olivine;* des *leucitites à olivine* existent dans la partie occidentale de l'île et sur la grande terre, au sud d'Ambato.

» Il reste à déterminer les relations mutuelles des différentes roches qui viennent d'être passées en revue et à délimiter l'extension de cette nouvelle province pétrographique à roches riches en alcalis, qui doit prendre place parmi les plus remarquables de celles qui, depuis quelques années, attirent l'attention des pétrographes. Il est probable qu'elle se prolonge plus à l'Ouest (une *phonolite néphélinique* à ægyrine et amphibole se trouve dans l'île d'Antsao, près de Bavatobé), plus au Sud (M. Baron a signalé une *syénite néphélinique* et une *phonolite* dans la région du mont Bezavona, au sud-ouest d'Ankaramy), et enfin plus au Nord-Est (j'ai entre les mains des *phonolites* très ægyriniques, du type *tinguaite*, provenant des environs de Diégo-Suarez). »

GÉOLOGIE COMPARÉE. — *Sur une masse de fer métallique qu'on dit être tombée du ciel, au Soudan, le* 15 *juin* 1900. Note de M. **Stanislas Meunier**.

« Au mois de novembre dernier, M. H. Minod m'adressa, de Genève, des fragments d'une substance métallique qui lui était parvenue comme météorite. Il les avait détachés d'une masse de $37^{kg},750$, dont il a bien voulu m'adresser le moulage et d'excellentes photographies. D'après les documents recueillis, ce bloc serait tombé du ciel le 15 juin 1900, en creusant

dans le sol desséché un trou de plus de 1^{m} de profondeur, à N'Goureyma, province de Macina, au Soudan (1).

» La forme extérieure de la masse métallique est celle d'une plaque très irrégulière de 58^{cm} de longueur maxima et dont la largeur est très variable, depuis 4^{cm} à une extrémité, jusqu'à 29^{cm} vers les $\frac{3}{4}$ de la longueur. L'épaisseur est de 5^{mm} à l'extrémité la plus étroite et elle atteint 10^{cm} dans la région la plus large. Les deux faces de cette plaque diffèrent beaucoup l'une de l'autre. Celle qui est de beaucoup la plus accidentée se divise, au premier coup d'œil, en deux régions juxtaposées : une calotte représentant un peu moins d'un quart de sphère assez régulière, et une partie couverte de bosselures. La calotte est chargée de stries rayonnant d'un point situé sur l'un de ses bords, juste au maximum d'épaisseur du bloc. Les stries divergentes rappellent très exactement celles que l'on voit sur la face d'avant ou *avers* de beaucoup de météorites; elles militeraient, par conséquent, en faveur de l'origine cosmique de la masse. Ces sillons sont dus au rapide passage des filets d'air chargé de poussière, contre la face du projectile durant son trajet atmosphérique; on peut les imiter en plongeant des fragments de craie dans l'acide chlorhydrique : l'effervescence violente donne lieu à des filets qui laissent très rapidement leur trace sous la forme de sillons dont la ressemblance avec ceux qui nous occupent est des plus instructives. Pour le bloc de N'Goureyma, il faut ajouter que des sillons pareils à ceux de la partie sphéroïde se montrent sur les diverses régions de la partie bossuée de la même face, et que ces stries irradient du même pôle que celles de la calotte. Nous devons en conclure que ce point de divergence commune était bien l'avant du projectile durant son trajet : il est certain toutefois qu'on obtiendrait la même disposition en dégageant des gaz érosifs en un point d'une surface métallique, comme par l'explosion d'une cartouche de dynamite; à cet égard, il faut ajouter que le *revers* du bloc étudié présente des stries beaucoup moins nombreuses et moins régulièrement coordonnées. Si l'on suspend à un fil un morceau de craie pour le plonger dans l'acide, on trouve que, si sa surface inférieure prend les caractères de notre avers, la face supérieure, au contraire, où les tourbillonnements du liquide sont très différents des courants simplement ascendants, est ressemblante à notre revers. Quant aux cupules à formes arrondies qui se présentent sur les deux faces du bloc, sauf dans la région sphéroïde, on voit une fois de plus et par comparaison avec ce que donne la craie, qu'elles représentent le simple émoussement de cassures primitivement anguleuses : en deux points, ces cupules sont assez profondes pour avoir déterminé la perforation du bloc.

» Malgré son étrangeté, la plaque de N'Goureyma n'est pas sans analogie parmi les météorites : on la rapproche naturellement de la masse *en bouclier*, tombée le 27 mars 1886, à Cabin Creek (Arkansas).

» En plusieurs points de la surface du fer de N'Goureyma, on voit des

(1) N'Goureyma est situé à l'ouest de Djenné, à 26^{km} de la rive gauche du Niger et un peu au nord de Kaakourou, qui est le port de Djenné.

restes d'un enduit noir et brillant, ressemblant à l'écorce dont toutes les météorites sont enveloppées. Non seulement on peut reconnaître cette croûte sur les photographies, mais plusieurs des fragments qui me sont parvenus en portent des lambeaux très évidents, et j'ai pu l'examiner de très près. Elle est constituée en majeure partie par de l'oxyde de fer magnétique et elle ne diffère par aucun caractère sensible de la croûte du fer de Braunau, à laquelle, en ayant sous la main, je l'ai soigneusement comparée.

» Le fer constituant le bloc est très compacte et bien malléable. La cassure produite par arrachement est fibreuse, presque schisteuse; elle a un éclat spécial, rappelant celui de certaines fontes truitées. Le métal, qui se raye aisément au canif, prend un beau poli et l'on constate alors qu'il contient des substances étrangères sous la forme d'inclusions noires, dont les sections sont contournées à la façon de caractères arabes.

» La densité d'un fragment très propre pesant $4^{gr},130$ et portant un très petit lambeau de croûte sur l'une de ses faces, a été trouvée égale à 7,31.

» Le métal est remarquable par sa faible solubilité dans les acides. A froid, la solution dans l'acide chlorhydrique se fait avec une extrême lenteur; après plus de dix-huit heures, le fragment de $4^{gr},130$ avait encore conservé sa forme et son volume primitif; à l'ébullition, la dissolution s'est faite en une demi-heure.

» Sous l'action de l'acide chlorhydrique, une surface polie s'est ternie lentement, des bulles d'hydrogène se sont dégagées et le liquide s'est chargé de fer, mais je n'ai pas vu se dessiner de figures de Widmannstætten. Il serait intéressant de rechercher si, dans sa partie épaisse, le bloc n'a pas une structure différente de celle de sa partie mince, seule étudiée jusqu'ici.

» L'analyse a été réalisée sur le petit fragment de $4^{gr},130$, déjà employé pour la mesure de la densité; les résultats ont été vérifiés sur différentes prises, qui ont été traitées de façons diverses suivant les cas. J'ai commencé par rechercher les substances insolubles et j'ai constaté qu'elles représentent 0,169 pour 100 du poids total. Ces matières sont surtout constituées par du graphite en petites lamelles et en petites fibres réunies en paquets. Au microscope, on y reconnaît en outre d'assez nombreux grains lithoïdes incolores, dont beaucoup sont très actifs sur la lumière polarisée et se colorent très brillamment entre les nicols croisés. Une petite quantité de la matière charbonneuse a été spécialement traitée pour la recherche du phosphore, dont la rencontre conduit à supposer la présence de la schreibersite ou d'un phosphure analogue.

» Pendant la dissolution, on a constaté très nettement le dégagement de l'hydrogène sulfuré, et un petit fragment dissous spécialement dans l'eau régale a donné un précipité de sulfate de baryte correspondant à 0,052 pour 100 de protosulfure de fer.

» La recherche et le dosage du nickel ont donné dans une première analyse 6,81 pour

100 de ce métal et dans une seconde 7,50 pour 100; soit en moyenne 7,15 pour 100, les variations pouvant s'expliquer par une certaine hétérogénéité de la masse. J'ai reconnu des traces de cobalt et j'ai constaté l'absence du cuivre et de l'étain.

» En résumé, la composition du fer de N'Goureyma peut s'exprimer ainsi :

Fer	91,988
Nickel	7,150
Cobalt	Traces très sensibles
Sulfure de fer	0,052
Phosphure de fer } Grains silicatés } Graphite prépondérant }	0,169
	99,359

» Il serait prématuré, tant qu'une large section ne sera pas faite dans le bloc, de chercher à déterminer le type lithologique dont il dépend. »

GÉOLOGIE. — *A propos des gisements de minerais de fer oolithiques de Lorraine et de leur mode de formation.* Note de M. **Georges Rolland**, présentée par M. Marcel Bertrand.

« Dans une Communication du 17 janvier 1898, j'ai décrit les traits caractéristiques des remarquables gisements de minerais de fer oolithiques de l'arrondissement de Briey (Meurthe-et-Moselle). J'y avais joint une première Carte de la topographie souterraine de ces gisements ([1]). Je rappelle qu'ils se placent en haut du Lias supérieur et comprennent plusieurs couches de minerais, dont la principale et la plus régulière est la *couche grise*.

» Je voudrais aujourd'hui examiner brièvement le mode de formation des minerais de fer oolithiques en question et des minerais analogues.

» M. F. Villain, ingénieur des mines à Nancy, au cours d'une conférence très documentée (27 juin 1900) devant la Société industrielle de l'Est, a cherché à l'expliquer par la théorie des *failles nourricières*. Prenant comme exemple la couche grise, il admet que le relief du fond de la mer liasique, au moment de son dépôt, affectait déjà une configuration se rapprochant sensiblement de celle que nous trouvons actuellement au mur de cette couche. Il suppose que des sources ferrugineuses débouchaient dans le fond de la mer en certains points des failles qui sillonnent la contrée, etc. D'où

([1]) Réduction de celle que je préparais pour la Carte géologique de France et qui vient de paraître sur les feuilles de Metz et de Longwy.

Gisements des minerais de fer oolithiques
DU BASSIN DE BRIEY
Topographie souterraine et Essai sur la répartition de la richesse en fer
par Mr. Georges Rolland.



formation de dépôts ferrugineux, d'allure lenticulaire, sur les parties déclives ou situées en contre-bas des points d'émission, etc.

» Mais cette théorie ne cadre guère avec les idées régnantes en Géologie, où le mode de formation geysérienne est peu en faveur pour de semblables gisements ferrugineux, surtout depuis les observations de M. Munier-Chalmas sur les bords du Plateau Central. Les minerais de fer oolithiques sont considérés comme sédimentaires et contemporains des couches qui les renferment, comme des formations littorales dont les divers matériaux étaient apportés par des eaux continentales dans des estuaires maritimes; leurs oolithes ferrugineuses ont dû être formées (à la manière des oolithes calcaires) par la précipitation du carbonate de fer en dissolution dans les eaux marines; les sels qui leur ont donné naissance provenaient des continents voisins et résultaient soit de la décomposition de pyrites de fer, soit de la décalcification de calcaires ferrugineux.

» Il est invraisemblable que la topographie actuelle de ces couches souterraines représente les reliefs du fond de la mer contemporaine de leur dépôt; elles doivent plutôt s'être déposées horizontalement ou à peu près, leurs variations d'épaisseurs s'expliquant par des affaissements locaux, par des mouvements de descente plus rapide en certains points du bassin, ainsi que M. Munier-Chalmas l'a montré pour le bassin de Paris (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 955). Les plissements synclinaux et anticlinaux à faible courbure que présente actuellement l'ensemble de la formation sont dus à des modifications d'équilibre bien postérieures. Les failles qui affectent les minerais, en même temps que le Bajocien et le Bathonien superposés, sont d'âge sans doute tertiaire et en tout cas post-jurassique; elles peuvent avoir joué à des époques successives, mais jamais l'on n'a démontré stratigraphiquement leur préexistence.

» A l'appui de sa thèse, cependant, M. Villain donne une série d'arguments basés sur la répartition des minerais; mais sa démonstration est loin d'être générale. De mon côté, je me suis proposé, sur le conseil de M. Marcel Bertrand, d'étudier méthodiquement leur mode de distribution, afin de voir s'il s'en dégage vraiment un semblant de loi. J'ai considéré aussi une phase déterminée, savoir celle qui correspond au dépôt de la *couche grise*. Avec les renseignements que M. Villain lui-même a eu l'obligeance de me communiquer, j'ai tenu compte, à chaque sondage, de son épaisseur et de sa teneur moyenne en fer, et j'ai pu tracer les courbes approximatives d'égales *épaisseurs*, d'égales *teneurs* et d'égales *richesses* totales; puis j'ai appliqué successivement ces trois genres de courbes sur la Carte où figuraient déjà les courbes d'*altitudes* du *mur de la couche*, ainsi que les *failles*.

» Or, à l'inspection de ces cartes comparatives, on ne voit pas que ni l'épaisseur, ni la répartition du fer offrent aucune relation générale, régulière, ni avec la topographie souterraine, ni avec l'emplacement des failles. Les variations d'épaisseur montrent que, pendant le dépôt des minerais, il s'est formé de petites cuvettes synclinales aux endroits où la descente du bassin était plus rapide, et il résulte de la superposition des courbes que la topographie ancienne était complètement différente de la topographie actuelle. D'autre part, les zones de plus grandes richesses semblent, règle générale, indépendantes des failles. A mon sens, les failles recoupent

d'une manière quelconque les gisements ferrugineux (soit dit sans contester que certaines puissent se placer en bordure de bassins locaux de plus grande épaisseur); les couches de minerais, quand elles sont recoupées par une faille avec dénivellation, doivent, en principe, se correspondre sur les deux lèvres de la cassure (sauf phénomènes d'enrichissement du côté abaissé, sous l'influence de la circulation des eaux souterraines).

» Que si l'on compare les courbes d'épaisseur et de teneur en fer, on trouve entre elles une concordance grossière, permettant de dire que le plus souvent l'épaisseur et la teneur varient dans le même sens d'une région à l'autre. Mais parfois on observe l'inverse, et il n'y a plus de relation quand on entre dans les détails; en effet, les oolithes ferrugineuses ayant dû être distribuées par des courants marins, on comprend que de légères variations dans l'intensité de ceux-ci aient amené par place une plus grande quantité de matières stériles, ou inversement.

» Ma conclusion générale est que ces minerais de fer oolithiques sont bien de nature sédimentaire et d'origine continentale. »

M. Œchsner de Coninck adresse une Note intitulée : « Quelques données sur le nitrate d'uranium. »

La séance est levée à 4 heures un quart.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 4 février 1901.

(*Suite.*)

Giornale dei Telegrafisti, revista mensile illustrata; anno 1, n° 1, gennaio 1901. Milan; 1 fasc. in-4°.

Annuaire de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique, 1901. 77e année. Bruxelles, Hayez; 1 vol. in-12.

Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, pub. par la Société

hollandaise des Sciences à Harlem et rédigées par J. Bosscha; série II, Tome V. La Haye, 1900; 1 vol. in-8°.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft; Jahrgang XXXIV (1901), n° 1. Berlin, 1901; 1 fasc. in-8°.

Sitzungsberichte der königlich preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin; XXXIX-LIII. Berlin, 1900; 9 fasc. in-8°.

Iova Geological Survey, vol. X. *Annual Report* 1899, *with accompanyng papers*. Des-Moines, 1900; 1 vol. petit in-4°.

Annals of the New York Academy of Sciences; vol. XII, parts II and III. Lancastre, Pa., 1 vol. in-8°.

Transactions of the Academy of Science of St Louis; vol. IX, n°s 6, 8, 9; vol. X, n°s 1-8. Saint-Louis, 1900; 11 fasc. in-8°.

Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia, 1900; part II, Philadelphie, 1900; 1 vol. in-8°.

Journal of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia. Ser. II, vol. XI, part III. Philadelphie, 1900; 1 fasc. gr. in-4°.

ERRATA.

(Séance du 11 février 1901.)

Note de M. *Ribière,* Sur les voûtes en arc de cercle encastrées aux naissances :

Page 315, ligne 1 en remontant, *au lieu de* $\frac{l\pi}{\varphi_3}$, *lisez* $\frac{i\pi}{\varphi_1}$.

Note de M. *A. Lacroix,* Sur un nouveau groupe de roches très basiques :

Page 359, lignes 1 et 2, *supprimer* pyroxéniques et amphiboliques *et les rapporter* à la ligne 2 :

.... ces roches pyroxéniques et amphiboliques présentent ....

Page 360, ligne 1, *au lieu de* : *lisez* à.